This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 708.98

Harvard College Library.

FROM THE

LUCY OSGOOD LEGACY.

"To purchase such books as shall be most needed for the College Library, so as best to promote the objects of the College."

Received 28 Feb. 1899.

SCIENCE CENTER LIBRARY

11223

PRAKTISCHE UEBUNGEN

IN DER

MAASSANALYSE.

ANLEITUNG

ZUR

ERLERNUNG DER TITRIRMETHODE.

BEARBEITET VON

Dr. CLEMENS WINKLER,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. SÄCHS. BERGAKADEMIE FREIBERG,
KÖNIGL. SÄCHS. GEHEIMER BERGRATH.

ZWEITE AUFLAGE.

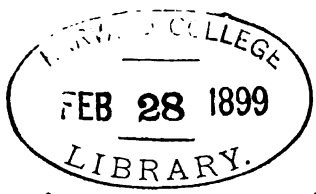
MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

FREIBERG,

J. G. ENGELHARDT'SCHE BUCHHANDLUNG (M. ISENSEE).

1898.

Chem 708.98



Lucy Osgood fund.

Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort.

Seit Aufstellung des ursprünglichen, auf die Aequivalentenlehre gegründeten titrimetrischen Systems haben chemische Anschauung und Ausdrucksweise eine tiefgehende Wandlung erfahren. Atombegriff wie Atomwerth sind gänzlich veränderte geworden, das Volumengesetz ist erstanden, die Valenztheorie hat sich Bahn gebrochen und an die Stelle der ehemaligen dualistischen Schreibweise ist die unitäre getreten. Das chemische Denken bewegt sich heute in anderen Vorstellungen, die chemische Formelsprache in anderen Ausdrücken, als zu jener Zeit, wo das titrimetrische System geschaffen wurde, und so konnte es denn nicht ausbleiben, dass aus diesen Veränderungen eine das Verständniss in hohem Grade beeinträchtigende Verwirrung erwuchs, welche namentlich für die Behandlung der Maassanalyse als Lehrgegenstand grosse Erschwerniss mit sich brachte.

Um diesem oft empfundenen Missstande abzuhelfen, machte ich vor fünf Jahren den Versuch einer Neubegründung des titrimetrischen Systems, indem ich in dasselbe an Stelle des Aequivalentgewichtes des Wasserstoffs dessen Molekulargewicht als Einheit einführte.[1] Dass dieser Vorschlag nicht ohne Weiteres angenommen werden würde, war vorauszusehen, trotzdem hielt ich nicht damit zurück, weil ich einestheils bei seiner versuchsweisen Durchführung überraschende Lehrerfolge erzielt, anderentheils aber die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass es nur mit Hilfe einer solchen Abänderung möglich sei, die anderenfalls eintretende, durch die Valenzverschiedenheit bedingte, höchst

[1] Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischen System, Freiberg 1883.

störende Halbirung vieler Atom- und Molekulargewichte zu umgehen und die Gewichtsmengen der bei maassanalytischen Operationen in Wechselwirkung tretenden Stoffe unmittelbar aus der Formelgleichung abzuleiten.

Gedachter Vorschlag, der später[1] noch weiter durch mich begründet worden ist, hat in Bezug auf seine Tendenz, die vorhandenen, nicht wegzuleugnenden Schwierigkeiten zu beseitigen, entschiedene Billigung erfahren; aber mit Recht haben Autoritäten wie W. Fresenius[2] und L. L. de Koninck[3] darauf hingewiesen, dass in der von mir vorgeschlagenen Einführung einer durchaus veränderten Normalconcentration neben der von früher her bestehenden, fest eingebürgerten insofern eine Gefahr liege, als dadurch — insbesondere während der doch unvermeidlichen Uebergangszeit — unliebsame Missverständnisse und Irrthümer hervorgerufen werden könnten. In Rücksicht auf dieses sehr gewichtige Bedenken habe ich meinen Vorschlag wieder fallen lassen[4] und nun versucht, an Stelle des Molekulargewichtes das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit in das titrimetrische System einzusetzen, was keine Veränderung der alteingebürgerten Normalconcentration zur Folge hat, aber freilich vielfach zur Halbirung der Atom- und Molekulargewichte zwingt, die ich so gern vermieden gesehen hätte. Letzterer Umstand hat mich auch veranlasst, den früher aufgestellten Begriff des Normalgewichtes, natürlich in entsprechender Abänderung, festzuhalten, und ich kann nur versichern, dass sich die Einführung desselben als höchst zweckmässig und verständnissfördernd erwiesen hat.

In vorliegendem Buche, von dem ich hoffen darf, dass es sich als recht brauchbar erweisen wird, ist nun das vorbezeichnete, den alten Werthen und den modernen chemischen Anschauungen in gleichem Maasse Rechnung tragende titrimetrische System zur strengen Durchführung gebracht worden. Dasselbe schildert im Wesentlichen den Lehrgang, dessen ich mich bei Abhaltung des von mir geleiteten maassanalytischen Praktikums

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1885, S. 2527.
[2] Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1886, S. 205.
[3] Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1886, S. 487.
[4] Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1886, S. 484.

mit sichtlichem Erfolge bediene und den möglichst zu vervollkommnen ich während eines Zeitraums von zehn Jahren stetig bestrebt gewesen bin. Die Einzelmethoden sind darin an zweckentsprechend gewählten Beispielen erläutert und letztere auch rechnerisch durchgeführt worden. Dies schien nöthig, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass es dem Lernenden auch bei bester mathematischer Vorbildung oft unbegreifliche Schwierigkeit macht, sich in die in Betracht kommenden, meist nur zu einfachen Verhältnisse klar hineinzudenken, so dass er, um zu dem gewünschten Ergebniss zu gelangen, an die Stelle einer ganz elementaren die weitschweifigste und umständlichste Rechnung setzt. Die Anwendung abgerundeter Atomgewichte wurde für den vorliegenden Zweck als ausreichend erachtet und nur beim Jod ist in dieser Hinsicht eine Ausnahme gemacht worden.

Da in einem Lehrbuche unmöglich alle Methoden Berücksichtigung finden können, so hat eine thunlichst zweckmässige Auswahl der besten und bewährtesten derselben stattgefunden und Manches ist auch neu hinzugefügt worden, wie denn das Buch überhaupt nur Selbsterprobtes bringt. Da, wo sein Inhalt die chemische Grossindustrie streift, dürfte die Anlehnung an G. Lunge's „Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation“ unverkennbar sein, doch hat in solchen, wie in den meisten anderen Fällen auf die Nennung von Autoren und Quellen Verzicht geleistet werden müssen.

Freiberg, Sachsen, den 6. Mai 1888.

Clemens Winkler.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die Neubearbeitung des vorliegenden Buches hat zwar mancherlei Abänderungen mit sich gebracht, doch fallen diese um deshalb wenig in die Augen, weil ich bestrebt gewesen bin, ihm die bisherige Knappheit und Uebersichtlichkeit zu belassen. Es war das nöthig, wenn es den Zweck, für den es bestimmt ist und dem es bis jetzt mit gutem Erfolge gedient hat, den Zweck nämlich, ein Lehrbuch zu sein, nach wie vor erfüllen soll. Aus diesem Grunde hat manche von bewährten Fachmännern herrührende oder im Fabrikbetrieb bewährte maassanalytische Methode darin unerwähnt bleiben müssen.

Bei der Bearbeitung des Anhangs hat die neueste Revision der Atomgewichte durch F. W. Clarke Berücksichtigung gefunden; einen fernerweiten werthvollen Zuwachs hat dieser Anhang durch die Aufnahme der von G. Lunge veröffentlichten Gehaltstabellen, an Stelle der veralteten J. Kolb'schen, erfahren.

Freiberg, Sachsen, den 19. September 1897.

Clemens Winkler.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Vorwort III
Vorwort zur zweiten Auflage VI
Einleitung 1

Erster Abschnitt.

Das titrimetrische System 3

Zweiter Abschnitt.

Apparate und Operationen 8
I. Die Gewichtsbestimmung 8
1. Wage und Gewichte 8
2. Aräometer 8
II. Die Volumenbestimmung 9
1. Das Messen von Flüssigkeiten 9
2. Die Messgefässe 11
A. Auf Einguss graduirte Messgefässe 12
a. Der Messkolben 12
b. Der graduirte Cylinder 13
B. Auf Ausguss graduirte Messgefässe 13
a. Die Pipette 13
α. Die Vollpipette 14
β. Die Messpipette 15
b. Die Bürette 15
α. Die Quetschhahnbürette 16
β. Die Glashahnbürette 18
γ. Die Giessbürette 19
3. Die Prüfung der Messgefässe auf ihre Richtigkeit 19
III. Vorbereitende Arbeiten 20
1. Die Probenahme 20
2. Das Trocknen der Probe 21
3. Das Auflösen 22

Dritter Abschnitt.

Seite

Die maassanalytischen Methoden 25
Eintheilung 25
I. Sättigungs- oder Neutralisationsmethoden 25
1. Allgemeines 25
Praktische Uebungen:
Wechselwirkung zwischen Alkalien und Säuren 27
2. Die Indicatoren 27
Praktische Uebungen:
a. Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd und $^1/_{10}$ Schwefelsäure 30
b. Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ Ammoniak und $^1/_{10}$ Schwefelsäure 31
c. Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ kohlensaurem Natrium und $^1/_{10}$ Schwefelsäure 31
d. Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd und $^1/_{10}$ Oxalsäure 32
3. Die akalimetrischen Methoden 32
A. Die Bestimmung kaustischer Alkalien und alkalischer Erden 32
Praktische Uebungen:
a. Die Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes der kaustischen Soda 34
b. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes von kaustischem Ammoniak 35
c. Die Bestimmung des Kalkgehaltes von gebranntem Kalk, gelöschtem Kalk, Kalkmilch 36
B. Die Bestimmung kohlensaurer Alkalien und alkalischer Erden 38
Praktische Uebungen:
a. Die Bestimmung des Gehaltes der Handelssoda. . . 38
b. Die Bestimmung des kohlensauren Calciums in Gemengen von Kalkstein oder Kreide mit Sand, Thon Gyps u. s. w. 39
C. Die Bestimmung kaustischer neben kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden 39
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Gehaltes der kaustischen Soda an Natriumhydroxyd und kohlensaurem Natrium . . . 40
D. Die Bestimmung neutraler kohlensaurer neben sauren kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden . . . 41
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung von neutralem kohlensaurem Natrium und saurem kohlensaurem Natrium in einem Gemenge Beider 42
E. Die alkalimetrische Bestimmung neutraler Metallsalze 43

Praktische Uebungen: Seite
Die Bestimmung des Gehaltes von Chlormagnesiumlauge 44
F. Die Bestimmung von gebundenem Ammoniak (Stickstoff, Salpetersäure) durch Austreibung 45
Praktische Uebungen:
a. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes des schwefelsauren Ammoniaks 49
b. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Steinkohle 49
c. Die Bestimmung des salpetersauren Natriums im Chilisalpeter 50
G. Die Bestimmung gebundener Kohlensäure durch Austreibung 50
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des kohlensauren Calciums im Mergel 51
4. Die acidimetrischen Methoden 52
A. Die Säuremessung im Allgemeinen 52
B. Die Untersuchung fester, nichtflüchtiger Säuren und saurer Salze 52
Praktische Uebungen:
Die Untersuchung von Bisulfat (Rückstand von der Salpetersäure-Darstellung) 53
C. Die Untersuchung tropfbarflüssiger, nichtflüchtiger oder wenig flüchtiger Säuren 53
Praktische Uebungen:
a. Die Bestimmung des Gehaltes der Schwefelsäure in Procenten SO_3 54
b. Die Bestimmung des Gehaltes der Chlorwasserstoffsäure 55
c. Die Bestimmung des Gehaltes der Salpetersäure in Procenten HNO_3 55
D. Die Untersuchung flüchtiger (rauchender) Säuren . . . 56
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Gehaltes der rauchenden Schwefelsäure 58
5. Die Darstellung der Maassflüssigkeiten 59
A. Allgemeines 59
B. Die Darstellung der Maassflüssigkeiten für die Sättigungs- oder Neutralisationsanalyse 60
Praktische Uebungen:
a. Die Darstellung von $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd 65
b. „ „ „ $^1/_{10}$ Ammoniak 67
c. „ „ „ $^1/_{10}$ kohlensaurem Natrium . . 68
d. „ „ „ $^1/_{10}$ Schwefelsäure 69
e. „ „ „ $^1/_{10}$ Salzsäure 70
f. „ „ „ $^1/_{10}$ Salpetersäure 71
g. „ „ „ $^1/_{10}$ Oxalsäure 72
II. Oxydations- und Reductionsmethoden (Oxydometrie) 73
1. Allgemeines 73

Seite

2. Die Oxydationsmethoden 75
A. Directe Oxydationsmethoden; übermangansaures Kalium als Oxydationsagens 75
Praktische Uebungen:
a. Die Bestimmung der Oxalsäure 77
b. „ „ des Calciums 78
c. „ „ „ Mangansuperoxyds 78
d. „ „ „ Mangans 83
e. „ „ „ Eisens 85
f. „ „ der salpetrigen Säure 86
g. „ „ des Wasserstoffsuperoxyds 88
B. Indirecte Oxydationsmethoden; Jod als Oxydationsagens. (Jodometrie.) 90
Praktische Uebungen:
a. Die Bestimmung der Thioschwefelsäure 94
b. „ „ „ schwefligen Säure 95
c. „ „ des Schwefelwasserstoffs 102
d. „ „ der arsenigen Säure 103
e. „ „ des Chlors und der chlorentwickelnden Substanzen 104
3. Die Reductionsmethoden 108
A. Arsenige Säure als Reductionsagens. (Chlorometrie.). 108
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Chlors und der chlorentwickelnden Substanzen. 109
B. Zinnchlorür als Reductionsagens 110
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Eisens 113
III. Fällungsmethoden 114
1. Allgemeines 114
2. Einzelmethoden 115
A. Die Bestimmung des Silbers 115
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Silbers in der deutschen Silber-Münzlegirung 117
B. Die Bestimmung des Kupfers. 118
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Kupfers im Kupferstein 120
C. Die Bestimmung von gebundenem Chlor (Brom, Jod, Cyan, Sulfocyansäure). 121
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Chlornatriumgehaltes des Sulfates, der Soda u. a. m. 122
D. Die Bestimmung des Zinks. 123
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Zinks in der Zinkblende 126

Seite
E. Die Bestimmung des Mangans 127
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung des Mangans im Ferromangan. 130
F. Die Bestimmung der Phosphorsäure 131
Praktische Uebungen:
Die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln . . 134
A. Gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure 136
a. Bestimmung der Gesammtphosphorsäure nach der Molybdänmethode 136
b. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure . 138
B. Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure . 139
Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat 139

Anhang.

1. Atomgewichte der Elemente. Nach F. W. Clarke 143
2. Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Nach H. Kopp 145
3. Umwandlung der Grade Baumé'scher Aräometer mit „rationeller Scala" in specifisches Gewicht. Nach H. Landolt und R. Börnstein 145
4. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der Salzsäure bei 15°. Nach G. Lunge und L. Marchlewski 146
5. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°. Nach G. Lunge und H. Rey 146
6. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der Schwefelsäure bei 15°. Nach G. Lunge und M. Isler 147
7. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen. Nach Cl. Winkler 149
8. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt des wässrigen Ammoniaks bei 15°. Nach G. Lunge und T. Wiernik . . 150
9. Löslichkeit der Gase in Wasser bei 15°. Nach H. Landolt und R. Börnstein. 150
10. Litergewicht der Gase bei 0° Temperatur und 760^{mm} Druck unter 45° im Meeresniveau. Nach H. Landolt und R. Börnstein 151
Register 153

Einleitung.

Die Maassanalyse (volumetrische Analyse, Titrirmethode) bezweckt die quantitative Bestimmung der Körper durch chemische Umsetzung ihrer Lösung mit der Lösung geeigneter Reagentien von bekanntem Wirkungswerthe (Titer) unter Messung des zum Vollzuge der Reaction erforderlichen Volumens der letzteren.

Da man weiss, wie viele Gewichtseinheiten des zu bestimmenden Körpers einer Maasseinheit der angewendeten Reagenslösung entsprechen, so muss sich aus dem Volumen der letzteren die Gewichtsmenge des ersteren ergeben.

Man bedarf somit nur einer Wägung, der Wägung des Untersuchungsobjectes; man hat — mit Ausnahme der Messung selbst — zumeist nur eine Operation, die Operation des Lösens, nöthig, im Uebrigen aber erspart man alle jene zeitraubenden, manuelle Fertigkeit voraussetzenden und häufig Fehler in sich schliessenden Nebenarbeiten, wie solche die Gewichtsanalyse im Fällen, Filtriren, Glühen, Wägen von Niederschlägen u. dgl. m. mit sich bringt. Die Maassanalyse gewährt infolgedessen ganz allgemein, insbesondere aber da unschätzbare Vortheile, wo es sich um die rasche Durchführung von ganzen Reihen gleichartiger Bestimmungen handelt, und aus diesem Grunde ist sie für die Controle des chemischen und hüttenmännischen Fabrikbetriebes geradezu unenthehrlich geworden.

Die bei der Maassanalyse benutzten Reagentien nennt man Titersubstanzen, ihre Lösungen von bestimmter Concentration Titer- oder Maassflüssigkeiten. Der chemische Wirkungswerth der letzteren muss unter allen Umständen auf das Genaueste bekannt sein. Man pflegt zu unterscheiden:

a. Systematische Maassflüssigkeiten oder Normallösungen; bei ihnen steht der Titer in Beziehung zum Atom- oder Molekulargewicht des wirkenden Stoffes und bildet somit eine gegebene, feststehende Grösse.

b. Empirische Maassflüssigkeiten; für sie wird der Titer willkürlich, aber ebenfalls bestimmt gewählt, indem man beispielsweise 10 g. Titersubstanz zu 1 l. Flüssigkeit auflöst.

c. Unbestimmte Maassflüssigkeiten; bei ihnen ist der Titer bis zu gewissem Grade dem Zufall überlassen und muss vor dem jedesmaligen Gebrauch der Flüssigkeit ermittelt werden. Sie kommen nur ausnahmsweise, z. B. bei starker Veränderlichkeit der Titersubstanz, in Anwendung.

Die Herbeiführung des chemischen Austausches zwischen den in Lösung auf einander wirkenden Stoffen heisst die titrimetrische Operation. Ihr Ende wird durch eine dem Auge leicht wahrnehmbare Erscheinung, meist in einer Farbwandlung bestehend, kenntlich gemacht. Die Substanz, welche diese Erscheinung verursacht, bildet den Indicator, und zwar dient als solcher entweder einer der in den beiden auf einander wirkenden Lösungen bereits vorhandenen Stoffe, oder aber ein dritter, absichtlich zugefügter Körper, welcher eine characteristische Nebenreaction herbeiführt. In Fällen, wo es nicht möglich ist, den Indicator der zu titrirenden Flüssigkeit selbst zuzusetzen, bewirkt man die Prüfung durch zeitweises Herausnehmen einzelner Tropfen derselben, welche man auf geeigneter Unterlage (Papier, Porzellan, Glas) wiederholt und so oft mit dem Indicator in Berührung bringt, bis der Eintritt der erwarteten Reaction erfolgt (Tupf- oder Tüpfelprobe).

Erster Abschnitt.

Das titrimetrische System.

Nur im Ausnahmsfalle, z. B. bei leichtveränderlicher Beschaffenheit der Titersubstanz, giebt man einer Maassflüssigkeit unbestimmten Wirkungswerth und ebenso wird man sich nur durch Zweckmässigskeitgründe zur Anwendung empirischer Maassflüssigkeiten bestimmen lassen. Wo immer thunlich zieht man es vor, bei Anfertigung der Maassflüssigkeiten von einer dem Atom- oder dem Molekulargewichte des wirksamen Körpers entsprechenden Anzahl Gewichtseinheiten auszugehen und ebenso auch die Menge der für die Untersuchung abzuwägenden Substanz nach solchem Verhältniss zu bemessen. Die Einführung dieser, die Grundlage der stöchiometrischen Rechnung bildenden Gewichtsgrössen in die Maassanalyse nennt man das titrimetrische System und die nach diesem System dargestellten Maassflüssigkeiten werden als Normallösungen betrachtet.

Indem man solchergestalt die Verschiedenheit der Atomgewichte der Elemente und der Molekulargewichte ihrer Verbindungen in Berücksichtigung zieht, erzielt man Gleichwerthigkeit der Normallösungen und gelangt ausserdem beim Titriren unmittelbar und ohne besondere Rechnung zum Resultate.

Wesen, Anwendung und Vortheile des titrimetrischen Systems ergeben sich aus folgenden Sätzen:

1) Für die Anfertigung von Normallösungen dient als Gewichtseinheit das Gramm, als Volumeneinheit das Liter.

2) Die chemische Einheit bildet das Atomgewicht des Wasserstoffs. Die einem Atom Wasserstoff äquivalente Menge Titersubstanz giebt, in Grammen ab-

gewogen und zu (nicht in) einem Liter Flüssigkeit gelöst, deren Normallösung ($^1/_1$ Normallösung).

Da der Wasserstoff als einwerthiges Element fungirt, so können an die Stelle von einem Atom desselben wiederum ein Atom eines anderen einwerthigen, dagegen nur ein halbes Atom eines zweiwerthigen, ein Drittel-Atom eines dreiwerthigen u. s. f. Elements treten. Es sind demnach z. B. äquivalent:

$$H' = Na'$$
$$= \frac{Ca''}{2}$$
$$= \frac{Au'''}{3}$$

Höhere als doppelte Werthigkeit kommt bei Anwendung des titrimetrischen Systems selten in Betracht.

Handelt es sich nun um die Darstellung der Normallösung eines Elementes, so ergiebt sich die auf einen Liter entfallende Menge Titersubstanz ohne Weiteres aus dem Verhältniss, welches zwischen dem Atomgewicht und der Werthigkeit des fraglichen Elementes obwaltet. Es sind beispielsweise äquivalent:

$$H', \; Ag', \; \frac{Zn''}{2},$$

die Atomgewichte dieser Elemente aber betragen:

$$H = 1, \; Ag = 107{,}5, \; Zn \; 65,$$

also sind auch chemisch gleichwerthig:

$$1 \text{ G. Thl. } H, \; 107{,}5 \text{ G. Thl. } Ag, \; \frac{65}{2} = 32{,}5 \text{ G. Thl. } Zn$$

und es müssten in einem Liter Normal-Silberlösung 107,5 g. Silber, in einem Liter Normal-Zinklösung 32,5 g. Zink enthalten sein. Für diese in Grammen ausgedrückten, unter sich chemisch gleichwerthigen Gewichtsgrössen möge die Bezeichnung Normalgewichte gewählt werden.

Bei der Darstellung der Normallösung einer chemischen Verbindung wird das Normalgewicht, also die pro Liter in Grammen abzuwägende Substanzmenge, nach dem ganzen oder halben Molekulargewichte der Verbindung bemessen, je nach der Valenz desjenigen Elementarbestandtheils, von welchem man annimmt, dass er der Maassflüssigkeit den Wirkungswerth ertheile. Es muss dieser wirksame Elementarbestandtheil in einer einem Atom Wasserstoff entsprechenden Menge in der Titersubstanz enthalten sein.

So enthält das Salpetersäuremolekül ein gegen ein Basisradical austauschbares Wasserstoffatom; daraus folgt, dass die Darstellung von Normal-Salpetersäure auch unter Anwendung des einfachen Molekulargewichtes der Verbindung HNO_3 zu erfolgen habe, dass also 63 g. davon zu 1 l. Flüssigkeit zu lösen seien.

Dagegen sind im Schwefelsäuremolekül zwei gegen ein Basisradical austauschbare Wasserstoffatome enthalten; mithin wird man bei der Darstellung von Normal-Schwefelsäure das halbe Molekulargewicht der Verbindung H_2SO_4, d. i. $\frac{98}{2} = 49$ in Grammen abzuwägen und zu 1 l. Flüssigkeit zu lösen haben.

Diesen Beispielen mögen einige weitere hinzugefügt werden. Es entsprechen 1 Atom H und sind deshalb bei der Darstellung von je 1 l. Normallösung in Grammen abzuwägen:

1	Molekül	(63,0 g.)	HNO_3	entsprechend	1 Atom	H'
1	„	(36,5 „)	HCl	„	1 „	H'
½	„	(49,0 „)	H_2SO_4	„	1 „	H'
½	„	(47,0 „)	K_2O	„	1 „	K'
1	„	(56,0 „)	KOH	„	1 „	K'
½	„	(53,0 „)	Na_2CO_3	„	1 „	Na'
1	„	(84,0 „)	$NaHCO_3$	„	1 „	Na'
½	„	(55,0 „)	$CaCl_2$	„	1 „	Cl'
½	„	(55,0 „)	$CaCl_2$	„	½ „	Ca''

Beim Arbeiten mit Titersubstanzen, deren Wirkung auf einer Sauerstoffübertragung beruht, wird das Normalgewicht nach dem abgebbaren oder aufnehmbaren Sauerstoff bemessen, dessen Menge wiederum 1 Atom H äquivalent sein, mithin $\frac{O''}{2}$ betragen muss. So geben z. B. bei der Verwendung des übermangansauren Kaliums als Oxydationsagens je 2 Moleküle $KMnO_4$ 5 Atome O ab, mithin wird $^1/_5$ Molekül derselben $^1/_2$ Atom O entsprechen. Oder bei der Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls zu Eisenoxydsalz nehmen je 2 Moleküle desselben 1 Atom O auf, folglich wird in diesem Falle 1 Molekül $FeSO_4 = ^1/_2$ Atom O dessen Normalgewicht entsprechen. Dasselbe gilt in Fällen der indirecten Oxydation, in welchen z. B. 1 Atom Chlor oder Jod $^1/_2$ Atom O disponibel zu machen vermag. Hiernach würden zur Darstellung von je 1 l. Normallösung anzuwenden sein:

$^1/_5$ Molekül	(31,6 g)	$KMnO_4$	entsprechend	$^1/_2$ At.	O'' (abgebbar)
1 „	(152,0 „)	$FeSO_4$	„	$^1/_2$ „	O'' (aufnehmbar)
1 Atom	(126,0 „)	J	„	$^1/_2$ „	O'' (übertragbar)
$^1/_4$ Molekül	(49,25 „)	As_2O_3	„	$^1/_2$ „	O'' (aufnehmbar)

u. s. w.

3) Die Concentration der $^1/_1$ Normallösungen ist in den meisten Fällen eine unnütz grosse; deshalb bewirkt man je nach Erforderniss ihre Verdünnung unter Einhaltung des decimalen Systems und gelangt auf solche Weise zu $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ Normallösungen.

Es geben demgemäss

100	cc.	$^1/_1$	Normallösung,	auf	1	l.	verdünnt,	$^1/_{10}$	Normallösung
10	„	$^1/_1$	„	„	„	„	„	$^1/_{100}$	„
1	„	$^1/_1$	„	„	„	„	„	$^1/_{1000}$	„
100	„	$^1/_{10}$	„	„	„	„	„	$^1/_{100}$	„
10	„	$^1/_{10}$	„	„	„	„	„	$^1/_{1000}$	„
100	„	$^1/_{100}$	„	„	„	„	„	$^1/_{1000}$	„

Der zumeist benutzte Verdünnungsgrad entspricht der $^1/_{10}$ Normallösung; um ihn herbeizuführen, zieht man es, statt von der $^1/_1$ Normallösung auszugehen, gewöhnlich vor, gleich eine dem $^1/_{10}$ Atom des Wasserstoffs entsprechende Menge Substanz zu 1 l. aufzulösen, also, den obigen Beispielen entsprechend, 10,75 g. Silber, 3,25 g. Zink, 4,9 g. Schwefelsäure u. s. f. Die Anwendung anderer, nach Willkür gewählter Verdünnungsgrade, wie z. B. $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_5$, $^2/_5$ normal, suche man auch in Fällen vermeintlicher Zweckmässigkeit zu vermeiden.

4) Die Innehaltung des titrimetrischen Systems erstreckt sich zweckmässig auch auf das Abwägen des Untersuchungsobjectes. Man verwendet, das Arbeiten mit $^1/_1$ Normallösung vorausgesetzt, an Substanz das Zehntel vom Normalgewichte des zu bestimmenden Körpers in Grammen ausgedrückt und erreicht dadurch den Vortheil, dass die Anzahl der an Titerflüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter unmittelbar und ohne Rechnung den Procentgehalt des Untersuchungsobjectes ausdrückt. Bei Benutzung decimal verdünnter Titerflüssigkeiten muss die anzuwendende Substanzmenge in entsprechendem Maassstabe abgemindert werden.

Den Chlornatriumgehalt des Kochsalzes pflegt man durch Titriren mit Silberlösung zu bestimmen. Das Normalgewicht des

Chlornatriums ist, da letzteres sich aus einwerthigen Elementen zusammensetzt, 23,0 $Na' + 35{,}5\ Cl' = 58{,}5$; demgemäss würden 58,5 g. Chlornatrium gerade 1 l. Normal-Silberlösung, oder der zehnte Theil davon = 5,85 g. Chlornatrium 100 cc. Normal-Silberlösung entsprechen. Soll also die Zahl der an Titerflüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter den Gehalt des untersuchten Kochsalzes an Chlornatrium unmittelbar in Procenten angeben, so wird man für jede Untersuchung 5,85 g. Kochsalz abzuwägen haben. Will man in gleicher Weise den Gehalt des Kochsalzes an Chlor ermitteln, so wendet man das Zehntel-Normalgewicht des Chlors $= \frac{35{,}5}{10} = 3{,}55$ g. Kochsalz, gilt es denjenigen an Natrium zu erfahren, das Zehntel-Normalgewicht des Natriums $= \frac{23}{10} = 2{,}30$ g. an Substanz an.

Diese Substanzmengen sind nun aber ganz unnütz gross, deshalb verwendet man zweckmässig nur den zehnten Theil derselben und bewirkt dann die Titrirung nicht mit normaler, sondern mit zehntelnormaler Maassflüssigkeit. Von dieser entspricht jeder Cubikcentimeter einem Procent des gesuchten Körpers, wenn man, dem titrimetrischen System entsprechend, von dem untersuchten Kochsalz angewendet hatte für die Bestimmung des Gehaltes an:

Chlornatrium	0,585 g.
Chlor	0,355 „
Natrium	0,230 „

Beim Arbeiten mit Zehntel-Titerflüssigkeiten hat man mithin das Hundertel-Normalgewicht des gesuchten Bestandtheils in Grammen Substanz abzuwägen, wenn die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter den Procentgehalt unmittelbar ausdrücken soll.

Es ist unerlässlich, dass man sich über diese an sich höchst einfachen Verhältnisse, welche die Grundlage der Maassanalyse bilden, in vollster Klarheit befinde. Deshalb halte man sich von Anfang an streng an das titrimetrische System und versäume nicht, die demselben entsprechenden Mengen an Titer- und Untersuchungssubstanz in jedem einzelnen Falle selbstständig zu ermitteln.

Zweiter Abschnitt.

Apparate und Operationen.

I Die Gewichtsbestimmung.

1. Wage und Gewichte.

Bei maassanalytischen Untersuchungen handelt es sich zumeist um das Abwägen nicht einer willkürlichen, sondern einer bestimmten, durch das titrimetrische System vorgeschriebenen Menge Substanz. Man verwendet deshalb beim Abwägen fester Körper zweckmässig sogenannte Aufzugwagen, entweder solche, bei denen sich die Schalen durch einfaches Aufsetzen auf den Boden des Gehäuses arretiren, oder auch solche, die mit gleichzeitiger Balken- und Schalenarretirung versehen sind. Auf die Schalen setzt man Uhrgläser, die durch Abschleifen auf genau gleiches Gewicht gebracht worden sind; es gewähren dieselben die Annehmlichkeit, dass man die abgewogene Substanz erforderlichenfalls mit Wasser ab- und in das Auflösungsgefäss überspülen kann.

In den meisten Fällen genügt eine Wage, die bei einer Tragfähigkeit von 50 g. für jede Schale mindestens noch 0,5 mg., besser 0,1 mg., mit Sicherheit angiebt. Dem entsprechend muss der zugehörige Gewichtssatz Gewichtsstücke von 50 g. bis zu 0,001 g. herab enthalten. Das Wägen mit Centigrammhäkchen (Reiter) ist auch hier empfehlenswerth.

2. Aräometer.

Hat man Flüssigkeiten (Säuren, Laugen, Salzlösungen) der maassanalytischen Untersuchung zu unterwerfen, so werden diese

zumeist nicht direct abgewogen, sondern man zieht es vor, ihr specifisches Gewicht zu ermitteln und dann ein bestimmtes Volumen derselben zur Abmessung zu bringen. Die Aräometer, deren man sich hierzu bedient, seien sog. Normalaräometer mit rationeller Scala, welche das specifische Gewicht unmittelbar angeben. Bei Innehaltung der darauf vermerkten Temperatur (meist 15° C.) erfolgt die Angabe auf die zweite bis dritte, bei grösseren Instrumenten auf die dritte bis vierte Decimale mit hinreichender Genauigkeit. Zweckmässig kann es sein, die Aräometer gleich mit Thermometer zu versehen.

Für minder genaue Bestimmungen genügt die Messung durch ein Aräometer mit willkürlich getheilter Scala, z. B. nach Baumé, und Reduction des abgelesenen Grades auf specifisches Gewicht unter Anwendung der im Anhange mitgetheilten Tabelle 3. Keinesfalls aber darf man versäumen, derartige Instrumente durch Vergleichung mit einem guten Normalaräometer auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

II. Die Volumenbestimmung.

1. Das Messen von Flüssigkeiten.

Das Messen von Flüssigkeiten, deren Volumen sich ebensowohl in Litern wie in Hundertelcubikcentimetern bewegen kann, erfordert Messgefässe verschiedener Art und Gestaltung. Dieselben werden durchweg aus Glas gefertigt und mit einer oder mehreren Marken oder endlich mit einer fortlaufenden Graduirung in Cubikcentimeter und deren Bruchtheile versehen. Die Theilungsmarken bringt man nur an denjenigen Stellen an, wo die Gestalt des Gefässes eine kreiscylindrische ist, also z. B. bei Messgefässen von Kolbengestalt nie in der Ausbauchung, sondern im cylindrischen Halse. Einzelne Marken lässt man rund umlaufen, so dass sie eine in sich zurückkehrende Kreislinie bilden (Fig. 1). Bei der Beobachtung hat man das Auge genau in eine Ebene mit diesem Kreisstrich zu bringen, so dass dessen vorderer Theil den hinteren eben deckt und die Marke als Horizontalstrich sichtbar wird. Auf solche Weise wird die Parallaxe vermieden und die Genauigkeit der Ablesung verschärft. Ueberhaupt ist für jede Ablesung die Regel festzuhalten, dass das Auge bei im Uebrigen verticaler Stellung

Fig. 1.

des Messgefässes in gleiche Höhe mit der zu beobachtenden Marke gebracht werde, mag dieselbe eine Vollmarke, oder, wie bei Graduirungen, ein sich nur über einen Theil der Glasfläche erstreckender Theilstrich sein.

Auf das Ablesen selbst hat man die grösste Sorgfalt zu verwenden und jedenfalls muss man dasselbe immer in gleicher Weise vornehmen. Als Begrenzung des Flüssigkeitsspiegels wählt man die untere concave Begrenzung des Meniscus, welche das Zusammenfallen mit der Marke des Messgefässes deutlich erkennen lässt (Fig. 2). Einem hellen Hintergrunde gegenüber erscheint diese Grenzlinie als schwarzer, sichelförmiger Strich, der mit grosser Schärfe hervortritt; ist genügend heller Hintergrund nicht vorhanden, so sucht man die Reflexerscheinung dadurch herbeizuführen, dass man einen zur Hälfte schwarz beklebten Papierstreifen hinter die Ablesungsstelle hält, derartig, dass die weisse Fläche nach oben, die schwarze nach unten, ihre Berührungsgrenze aber 2 bis 3^{mm} unter den Meniscus zu stehen kommt. Bei graduirten Röhren kann die Ablesung beträchtlich dadurch verschärft werden, dass man denselben eine weissbelegte Rückwand giebt, in deren Mitte sich ein schmaler, dunkelgefärbter Streifen befindet.

Fig. 2.

Die schärfste und sicherste Ablesung gestattet der Erdmann'sche Schwimmer. Derselbe wird nur bei durchweg cylindrischen, graduirten Messgefässen (Büretten) angewendet und bildet ein deren Kaliber angepasstes, kleines, cylindrisches Hohlgefäss, welches mit einigen Tropfen Quecksilber angemessen beschwert und an beiden Enden zugeschmolzen ist (Fig. 3). Das obere Ende trägt eine Oese, dem unteren giebt man die Gestalt einer Spitze oder einer Kugel, welche letztere man nach dem Einfüllen des Quecksilbers durch Erweichen der Verbindungscapillare abschliessen kann. In seiner halben Höhe trägt der Schwimmer einen rundumlaufenden Kreisstrich, welcher mit der Graduirung des Messgefässes zusammenfällt. Diese Coincidenz macht die genaueste Beobachtung des Schwimmer- und damit des Flüssigkeitsstandes möglich, namentlich dann, wenn man sich bei der Ablesung einer Lupe bedient. Nothwendig ist, dass der Schwimmer sich möglichst in axialer Stellung halte und dass er beim Ablassen der Flüssigkeit aus dem Messgefässe in sanfter

Fig. 3.

Gleitung niedersinke, sowie beim Wiederfüllen des letzteren ohne Hemmniss und gleichmässig zur Oberfläche emporsteige. Es wird dies am besten dadurch erreicht, dass man dem Schwimmergefäss nicht cylindrische, sondern kugelförmige Gestalt giebt und das mit Quecksilber beschwerte Ende in einen mehrere Centimeter langen Rohransatz auslaufen lässt (Kugelschwimmer). Beim Arbeiten mit dunkelfarbigen und deshalb undurchsichtigen Flüssigkeiten erhält dieser Schwimmer zwei übereinanderliegende Kugeln, und man regulirt ihn dann so, dass die obere, die Marke tragende Kugel über die Flüssigkeit hinausragt (Doppelkugelschwimmer).

Bei genauen Flüssigkeitsmessungen ist der Einfluss zu berücksichtigen, welchen der Wechsel der Temperatur auf das Volumen des Messgefässes und der Flüssigkeit ausübt. Die Aichung der Messgefässe wird bei der mittleren Temperatur von 15° C. vorgenommen, und diese soll denn auch bei allen maassanalytischen Operationen nach Möglichkeit innegehalten werden. Bei Abweichungen von derselben kann es nöthig werden, eine Correction anzubringen, bei der zwar die innerhalb der mittleren Temperaturschwankungen sehr geringfügige Wärmeausdehnung des Glases ausser Betracht bleiben kann, welche aber der unter gleichen Verhältnissen bedeutend merklicheren Verschiedenheit der Flüssigkeitsvolumina Rechnung tragen muss. Ist nun auch die Ausdehnung von Säuren, Salzlösungen u. s. w. eine etwas andere, als diejenige des Wassers, so werden doch die Unterschiede fast verschwindend klein, sobald man, wie das gewöhnlich der Fall ist, mit $^1/_{10}$-Normallösungen arbeitet, und deshalb genügt es, bei derartigen Correctionen die für die absolute Ausdehnung des reinen Wassers aufgestellte Tabelle zum Anhalt zu nehmen. (S. Anhang Tab. 2.)

2. Die Messgefässe.

Die Beschaffenheit und Aichung der für maassanalytische Arbeiten zu verwendenden Messgefässe ist durch Erlass der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission vom 26. Juli 1893[1] gesetzlich festgestellt worden. Durch diese Behörde erfolgt auch die Aichung und Stempelung derartiger Gefässe in vorschriftsmässiger Weise.

[1] Zeitschr. für angewandte Chemie, 1893, S. 557.

Die bei maassanalytischen Operationen in Anwendung kommenden Messgfässe sollen nur zum Messen, nicht aber auch zur Ausführung chemischer Operationen dienen. Die Flüssigkeit soll an ihren Wandungen allenthalben adhäriren; ist dies, wie man namentlich bei Büretten zuweilen beobachtet, nicht der Fall, so bewirkt man die Reinigung mit Kalilauge oder, wenn diese nicht genügt, mit chromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure. Auch Füllen mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium und mehrtägiges Stehenlassen hat sich als zweckmässig erwiesen.

Man theilt die Messgefässe in zwei Hauptgruppen:

A. Auf Einguss graduirte Messgefässe. Dieselben fassen thatsächlich so viele Volumeinheiten Flüssigkeit, als ihre Marke angiebt. Dieser Betrag fliesst beim Entleeren nicht vollkommen wieder aus, weil ein Teil der Flüssigkeit durch Adhäsion von der Gefässwandung zurückgehalten wird. Die totale Entfernung einer darin abgemessenen Lösung ist also nur durch Nachspülen mit Wasser möglich.

B. Auf Ausguss graduirte Messgefässe. Bei ihrer Herstellung ist der adhärirende Flüssigkeitstheil in Berücksichtigung gezogen worden; sie fassen also diesen kleinen Betrag mehr, lassen aber beim Entleeren die durch die Graduirung angegebene Flüssigkeitsmenge gerade ausfliessen. Das Nachspülen solcher Messgefässe ist deshalb nicht statthaft.

Fig. 4.

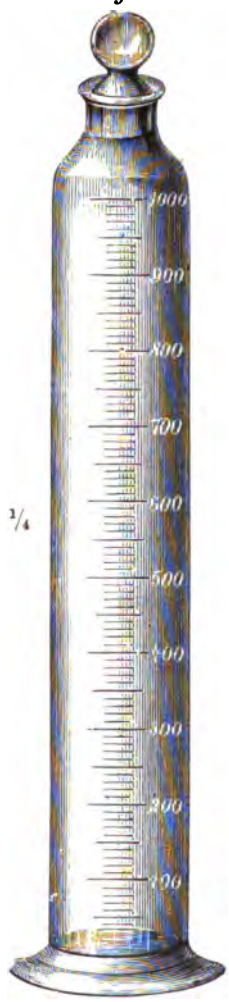
A. Auf Einguss graduirte Messgefässe.

a) Der Messkolben.

Die Messkolben haben die Gestalt langhalsiger Kochflaschen und tragen am Halse, zweckmässig in dessen unterem Theile, eine einzige rundumlaufende Marke (Fig. 4). Zuweilen verjüngt man den Hals an der markirten Stelle, um die Ablesung zu verschärfen, doch ist das kaum nöthig und erschwert nur das Füllen, Entleeren und Reinigen des Gefässes. Man verwendet Messkolben von verschiedener Grösse, namentlich von 1000, 500, 250, 200, 100, 50 cc. Inhalt (Literkolben, Halbliter-

kolben u. s. w.). Nur ausnahmsweise bedarf man solcher von grösserem Kaliber z. B., von 2 l. Inhalt. Verschluss durch eingeriebenen Glasstopfen ist unter Umständen zweckmässig, aber nicht unbedingt erforderlich.

Fig. 6.



b) Der graduirte Cylinder.

An Stelle der Vollmaasse von Kochflaschengestalt bedient man sich auch cylindrischer Gefässe, die ihrer ganzen Länge nach mit einer von 1 zu 1 oder von 5 zu 5 cc. vorwärtsschreitenden Theilung versehen sind und welche den Zweck haben, ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen messen, oder dasselbe in bestimmtem Verhältniss verdünnen zu können (Fig. 5). Um hinterher die Mischung der Flüssigkeit durch Umschütteln verlustlos bewerkstelligen zu können, versieht man derartige Gefässe wohl auch mit eingeriebenem Glasstopfen und nennt sie dann Mischcylinder (Fig. 6). Der Inhalt der im Handel vorkommenden graduirten Cylinder beträgt 1000, 500, 250, 100 cc. Genaue Volumen bestimmungen lassen derartige Messgefässe nicht zu; ganz ungeeignet sind die in gleicher Weise graduirten weiten Mischflaschen.

Fig. 5.

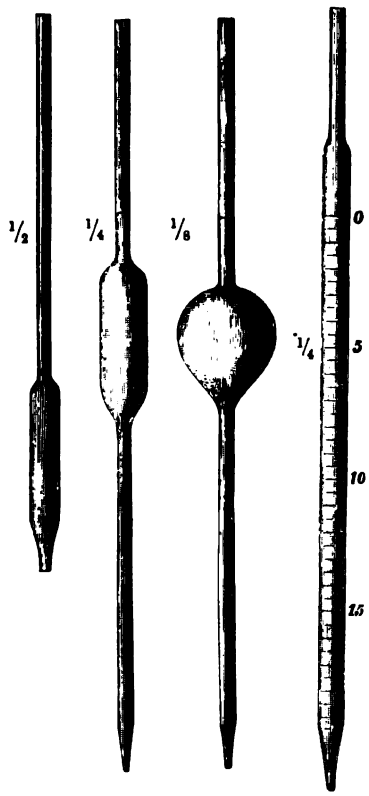
B. Auf Ausguss graduirte Messgefässe.

a) Die Pipette.

Die Pipetten sind gläserne Saugrohre von gewissem, durch eine oder mehrere Marken bezeichnetem Fassungsraum, welche das Abmessen eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens durch Aufsaugen und Wiederausfliessenlassen gestatten. Das Aufsaugen

bewerkstelligt man mit dem Munde, die Einstellung auf die Marke und die Regulirung des Ausflusses mit Hilfe des schwach befeuchteten Zeigefingers (nicht etwa des Daumens) der rechten Hand, welchen man nach Erforderniss fest auf die oben etwas zusammengezogene Pipettenmündung aufpresst oder mehr oder weniger lüftet. Die oberste Marke darf nicht zu hoch angebracht sein und muss sich während des Saugens bequem erkennen lassen; die untere Pipettenmündung sei, um das Schlucken von Luft unmöglich zu machen, zur mässig weiten Spitze ausgezogen. Gilt es, die Pipette mit einer, belästigende oder schädliche Dämpfe aushauchenden Flüssigkeit (rauchende Säuren, Ammoniak u. s. w.) zu füllen, so bewirkt man das Ansaugen unter Einfügung eines Quetschhahnes mit Hilfe einer gläsernen Wasserstrahlpumpe oder man schaltet bei Anwendung des Mundes zwischen diesen und die Pipette ein mit einer geeigneten Substanz (Kalibimsstein, Natronkalk, Schwefelsäurebimsstein, saurem schwefelsaurem Kali) gefülltes Absorptionsrohr ein.

Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.



α) Die Vollpipette.

Die Vollpipetten tragen nur eine Marke und lassen, wenn sie bis zu dieser gefüllt worden waren, beim Lüften des oberen Verschlusses die auf ihnen verzeichnete Anzahl Cubikcentimeter Flüssigkeit eben ausfliessen. Man muss aber hierbei dafür Sorge tragen, dass der Ausfluss ein freiwilliger, nicht durch Zusammenlaufenlassen und Blasen verstärkter sei und dass, nachdem die Flüssigkeit eben von selbst ausgeflossen ist, nur der letzte, in der Pipettenspitze hängen gebliebene Tropfen durch Abstreichen an der benetzten Gefässwand entfernt wird. Der Fassungsraum der Pipetten beträgt 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 cc. und je nach

dessen Grösse giebt man der Pipette verschiedene Gestalt, indem man die Glasröhre, aus der sie gefertigt wird, nicht oder wenig (Fig. 7) oder mehr (Fig. 8) cylindrich erweitert oder sie kugelförmig (Fig. 9) aufbläst. Für besonders genaue Messungen wendet man wohl auch Pipetten an, bei denen die Entleerung nicht vollständig, sondern nur bis zu einer zweiten, der wenig über der Spitze angebrachten Nullmarke, erfolgt. Beim Ankaufe von Vollpipetten achte man darauf, dass deren Marke nicht zu hoch angebracht, die Ausflussöffnung nicht zu eng, die Saugröhre aber genügend lang sei. Pipetten grösseren Kalibers, welche die Erweiterung in ihrem unteren Theile, also nahe der Ausflussöffnung tragen, sind zu verwerfen, weil sie nicht gestatten, einem enghalsigen Aufbewahrungsgefässe Flüssigkeit zu entnehmen.

β) Die Messpipette.

Die Messpipetten sind cylindrische Röhren aus Glas, welche unten in eine Ausflussspitze enden, aber auch an ihrer oberen Mündung etwas zusammengezogen sind (Fig. 10). Man versieht sie mit einer fortlaufenden Theilung in Cubikcentimeter und deren Decimalen, mit Ausschluss der verjüngten Spitze und des oberen Röhrentheils, welcher so weit freibleiben muss, dass sich während des Saugens die Nullmarke bequem erkennen lässt. Der Fassungsraum der Messpipetten beträgt 1 bis 20 cc.; die Theilung kann sich auf $^1/_{10}$, ja selbst bis auf $^1/_{100}$ cc. erstrecken, so dass sich also mit ihrer Hilfe noch sehr kleine Flüssigkeitsvolumina abmessen lassen.

Fig. 11.

b) Die Bürette.

Die Bürette ist aus der Messpipette hervorgegangen. Weil diese, sobald man sie von grösseren Dimensionen anwendet, ihren Flüssigkeitsinhalt nicht festzuhalten vermag, sondern zu tropfen beginnt, so schloss man ihre Ausflussspitze durch einen, feine Regulirung gestattenden Hahn ab und bewirkte überdies die Füllung des Messinstrumentes nicht mehr durch Ansaugen, sondern durch Einguss oder Zulauf. An Stelle des Hahns tritt in gewissen Fällen eine vertical aufgebogene communicirende Röhre, durch deren seitlich abgebogenes Ende man die Flüssigkeit beim Neigen des Instrumentes abfliessen lassen kann.

α) Die Quetschhahnbürette.

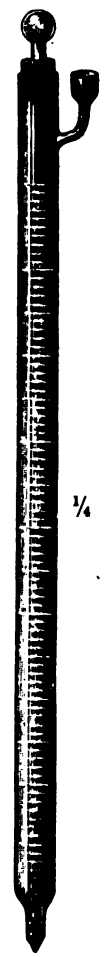
Als die zweckmässigste und deshalb gebräuchlichste Bürette darf die Mohr'sche Quetschhahnbürette bezeichnet werden, deren Verschluss in der durch Fig. 11 veranschaulichten Weise durch ein Stück mit elastischer Klemme (Quetschhahn) versehenen Kautschukschlauch bewirkt wird, welches man zwischen das verjüngte Ende der Bürette und die zugehörige gläserne Ausflussspitze einschaltet. Bei aller Einfachheit ist dieser Verschluss ein vorzüglicher und namentlich gestattet er eine überaus feine Regulirung des Ausflusses. Vor dem Gebrauche derartiger Büretten darf man nicht versäumen, die Luftblasen zu entfernen, welche sich nach dem Einfüllen der Titerflüssigkeit unterhalb des Quetschhahns in Kautschukschlauch und Ausflussspitze festzusetzen pflegen; durch Oeffnen des Quetschhahns und zeitweises Zusammendrücken des Schlauchstücks mit den Fingern werden sie von der ausfliessenden Flüssigkeit mit fortgenommen.

Fig. 12.

Die Weite der Bürettenröhre muss durchgängig dieselbe sein, wenn Theilung und wirklicher Inhalt übereinstimmen sollen; die Ablesung selbst kann durch die Anwendung eines Schwimmers (S. 10) ungemein verschärft werden. Die Art und Feinheit der Graduirung ist abhängig von der Weite der Bürettenröhre, je geringer diese ist, desto mehr rücken die Cubikcentimetermarken auseinander und desto mehr Bruchtheilstriche

lassen sich einfügen. So findet man denn im Handel Büretten von 100 bis herab zu 10 cc. Inhalt und einer Theilung, die sich in $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ cc. bewegt. Zehntel dieser Theilungseinheiten lassen sich wieder schätzen, wenn man mit Schwimmer und Lupe arbeitet und so gewährt denn die Bürette den Vortheil einer sehr genauen Volumenbestimmung. Die meist benutzten Büretten besitzen 50 cc. Inhalt und sind in $^1/_5$ cc. getheilt; für genauere Messungen verwendet man kleinere Büretten von 10 bis 30 cc. Inhalt, bei denen die Theilung bis zu $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ cc. geht.

Fig. 13.

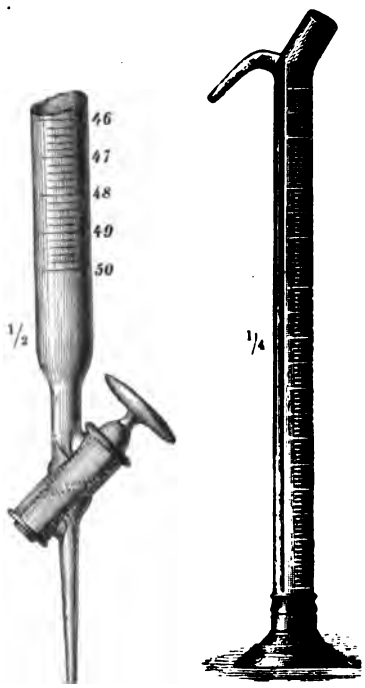


Bisweilen sind die Büretten oben trichterförmig erweitert, um das Eingiessen der Flüssigkeit zu erleichtern, zumeist aber bedient man sich beim Eingiessen eines besonderen Trichters, den man jedoch keinesfalls aus Bequemlichkeit auf der Bürette belassen darf, weil sich hinterher noch in seinem Halse Tropfen sammeln und dem bereits gemessenen Büretteninhalte zugesellen können.

Arbeitet man fortgesetzt mit derselben Titerflüssigkeit, so bewirkt man die Füllung der Bürette durch seitlichen Zufluss von unten und erhält auf solche Weise die sogenannte Zu- und Abflussbürette, bei welcher die Flüssigkeit durch ein mit Quetschhahn abschliessbares Heberrohr aus dem Aufbewahrungsgefäss zugefördert wird. Diese Einrichtung ist ganz besonders in solchen Fällen zu empfehlen, wo man es mit durch die Luft veränderlichen Flüssigkeiten (Zinnchlorür, Kalilauge, Barytwasser u. s. w.) zu thun hat. Man trifft dann das durch Fig. 12 veranschaulichte Arrangement. Das erhöht aufgestellte Aufbewahrungsgefäss ist mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen versehen; die eine Bohrung trägt das erwähnte, durch ein Stück Gummischlauch mit dem ┬Rohr der Bürette verbundene Heberrohr, die zweite enthält ein dicht unter dem Pfropfen abgeschnittenes Stück Glasrohr, welches mit dem oberen Rohraufsatz der Bürette in Schlauchverbindung steht, die dritte Durchbohrung endlich ist dazu bestimmt, ein dem Volumen der abfliessenden Flüssigkeit entsprechendes Volumen an Luft oder indifferentem Gas zutreten zu lassen. Das in dieselbe eingesetzte Glasrohr steht deshalb entweder mit einem geeigneten Absorptionsapparate, z. B. beim Arbeiten mit Kalilauge

oder Barytwasser (wie in der Abbildung) mit einem Natronkalkrohre, in Verbindung, welches der eintretenden Luft den die Titerflüssigkeit verändernden Bestandtheil entzieht, oder es communicirt mit der Leuchtgasleitung oder einem Wasserstoff- oder Kohlensäure-Entwickelungsapparat, welcher beim jedesmaligen Abziehen von Flüssigkeit in Function tritt. Letzgenannte Einrichtung gestattet, oxydable Flüssigkeiten, wie die Lösung von Zinnchlorür, unverändert aufzubewahren.

Fig. 14. *Fig. 15.*



β) **Die Glashahnbürette.**

Hat man es mit Titerflüssigkeiten zu thun, auf welche Kautschuk chemisch einwirkt, so bedient man sich einer unten durch Glashahn geschlossenen Bürette. Der Glashahn ist bei Weitem nicht so zweckmässig, wie der Quetschhahn; da er nicht gefettet werden darf, so kommen Undichtheiten nicht selten vor, wie es sich denn auch leicht ereignet, dass der Hahnschlüssel sich festklemmt, oder der Hahn abbricht. Am dauerhaftesten ist die von Geissler construirte Bürette mit eingeschliffenem Glasstab und seitlichem Einguss (Fig. 13), doch hat auch sie ihre Mängel, wie sie denn z. B. die Anwendung des Schwimmers nicht gestattet und die Regulirung des Ausflusses nur an ihrem oberen Ende durch Drehen und Lüften des Glasstabes ermöglicht, Hand und Arm also in einer Lage zu verharren zwingt, welche auf die Dauer ermüdend wirkt. Ungleich grössere Bequemlichkeit, leider aber nicht immer dichten Schluss, gewährt die Glashahnbürette, z. B. die von F. Hugershoff in Leipzig in den Handel gebrachte Bürette mit schrägstehendem Glashahn (Fig. 14). Uebrigens ist bei dieser ein ganz schwaches Einfetten mit Vaselin allenfalls zulässig.

γ) Die Giessbürette.

Die Giessbürette rührt von Gay-Lussac her, stellt also eine ältere, aber für gewisse Fälle brauchbare, wenn auch nur noch wenig gebräuchliche Bürettenform dar. Sie besteht aus zwei unten communicirenden Röhren, einer weiteren, mit Theilung versehenen, und einer engeren, durch welche beim Neigen des Instrumentes der Ausfluss erfolgt. Geissler legte diese engere Röhre in die weitere und schuf dadurch die in Fig. 15 abgebildete minder zerbrechliche Bürette. Um derselben einen festen Stand zu geben, versieht man sie mit Holzfuss; beim Gebrauche fasst man sie mit der linken Hand, und stützt sie, ihr die erforderliche Neigung gebend, durch gelindes Anstemmen gegen die Brust. Auch diese Bürette dient namentlich zum Messen von Flüssigkeiten, welche nicht mit organischen Stoffen, wie Kautschuk, in Berührung kommen dürfen; besonders wird sie beim Arbeiten mit übermangansaurem Kalium verwendet und führt deshalb, gleich den vorigen, wohl auch die Bezeichnung „Chamäleonbürette".

3. Die Prüfung der Messgefässe auf ihre Richtigkeit.

Auf die Richtigkeit der im Handel vorkommenden Messgefässe kann man sich durchaus nicht immer verlassen und deshalb ist eine Prüfung derselben unerlässlich. Es besteht diese einfach darin, dass man die Wassermenge wägt, welche das Messgefäss bis zu der zu controlirenden Marke fasst. Die Temperatur des hierbei verwendeten Wassers soll 15° C. betragen, dann wird, richtige Aichung vorausgesetzt, die Zahl der gefundenen Gramme der Zahl der durch die Marke angegebenen Cubikcentimeter genau gleich sein. Uebrigens ist solche Uebereinstimmung nicht unbedingtes Erforderniss; es kann der Wasserinhalt eines Literkolbens, statt 1000 g., recht wohl einmal 999 g. wiegen und es hat dies nichts auf sich, wenn nur auch der Inhalt der übrigen Messgefässe kleiner, und zwar im nämlichen Verhältniss kleiner, ist.

Zur Auswägung grösserer Messgefässe bedarf man einer Wage von bedeutender Tragfähigkeit und gleichzeitig ausreichender Empfindlichkeit, wie solche nicht Jedermann zur Verfügung steht. Man kann deshalb die Prüfung auch in der Weise vornehmen, dass man zunächst den Inhalt der kleineren Messgefässe (Pipetten und Büretten) durch Auswägen auf einer den

gewöhnlichen analytischen Zwecken dienenden Wage ermittelt und die grösseren Messgefässe sodann mit Hilfe der kleineren ausmisst.

Bei der Prüfung der Büretten nimmt man das Auswägen gewöhnlich zunächst von 10 zu 10 cc. vor und erfährt dadurch, ob die Bürettenweite durchweg dieselbe, die Theilung also fortlaufend eine richtige ist. Später kann man dann das Auswägen auch auf einzelne Cubikcentimeter und deren Bruchtheile ausdehnen. Fresenius giebt die beim Abwägen von 10 cc. Wasser zulässigen Differenzen — etwas niedrig — zu 0,010 g. bei Meniscus-, zu nur 0,002 g. bei Schwimmerablesung an; gewöhnlich wird man auch bei mustergiltigen Instrumenten grössere Abweichungen beobachten. In entsprechendem Verhältniss bewegen sich die Schwankungen beim Auswägen anderer, minder vollkommener oder grösserer Messgefässe; sie sollen höchstens betragen

0,020 g.	bei der	10 cc.	Vollpipette	
0,050 „	„ „	50 „	„	
0,200 „	beim	100 „	Messkolben	auf Ausguss
0,300 „	„	500 „	„	„ „
0,600 „	„	1000 „	„	„ „

Bei Kolben auf Einguss ist nicht mehr als die Hälfte dieser Werthe zulässig.

III. Vorbereitende Arbeiten.

1. Die Probenahme.

Wenn Gehalt oder Zusammensetzung einer Substanz die Grundlage für die Werthbemessung derselben bilden sollen, so kommt neben der Zuverlässigkeit der Untersuchung vor Allem auch die Richtigkeit der Probenahme in Betracht. Es ist durchaus nicht immer leicht, aus einem grösseren, niemals ganz homogenen, zumeist aber mehr oder minder ungleichartigen Haufwerk eine wirkliche Durchschnittsprobe zu entnehmen, und die Schwierigkeiten wachsen mit der Grösse des Haufwerks und mit der physikalischen und chemischen Verschiedenartigkeit der darin vertretenen Substanzen.

Ist das Untersuchungsobject flüssig oder schmelzbar, so mischt man es seiner ganzen Menge nach in liquidem Zustande durch Umrühren durch einander und entnimmt ihm sodann eine

Schöpfprobe, die man — wie bei Säuren u. dgl. — als solche aufbewahrt, oder — wie bei Schlacken, Lechen, Metallen, Legirungen u. s. w. — durch Abkühlung zum Erstarren bringt, um sie gleichzeitig oder hinterher zu zerkleinern. Die Zerkleinerung erfolgt durch Eingiessen in bewegtes Wasser (Granalienprobe), oder durch Anhauen, Raspeln, Anbohren, Walzen und Zerschneiden gegossener Barren oder Zaine (Barren-, Zain-, Aushieb-, Raspel-, Bohrprobe), oder endlich, wenn solches möglich, durch totales Pulverisiren und Mengen des erstarrten Probeguts. Mit besonderer Sorgfalt muss die Probenahme bei Metallen und Legirungen erfolgen, da diese niemals durch ihre ganze Masse hindurch gleichartig sind, ein Umstand, der namentlich bei der Untersuchung von Edelmetall- und Münzlegirungen, Werkblei, Wismuth u. s. w. häufig zu Differenzen führt.

Einfacher ist die Probenahme bei Untersuchungsobjecten, die sich bereits im pulverförmigen Zustande befinden, oder doch durch Pressen, Quetschen, Mahlen, Aufreiben leicht gepulvert werden können. Dieselben werden im zerkleinerten Zustande durch Umschaufeln innig gemengt, worauf man ihnen nach dem Breitziehen oder während des Verwägens und Verpackens von den verschiedensten Punkten Parthieen entnimmt, die nun aufs Neue durchgemischt und derselben Procedur unterworfen werden. So erhält man die verjüngte Probe. Diese wird fein zerrieben und durch ein Sieb geschlagen, wobei man die zurückbleibende Gröbe aufs Neue zu pulvern und zu sieben hat, bis Alles das Sieb passirt hat und nochmals innig gemengt werden kann.

In Fässer oder Säcke verpackter Handelswaare, namentlich Salzen (Soda, Chlorkalium u. a. m.), pflegt man die Probe in der Weise zu entnehmen, dass man in verticaler Richtung einen Hohlbohrer darin niederstösst und den erhaltenen Bohrkern einer verjüngten Probe gleich behandelt.

2. Das Trocknen der Probe.

Jede in der beschriebenen Weise vorgerichtete Probe enthält eine gewisse Menge Wasser, welche ihm entweder chemisch gebunden zugehört (Constitutionswasser, Krystallwasser) oder nur mechanisch anhaftet (hygroscopisches Wasser, Feuchtigkeit, Nässe). Das chemisch gebundene Wasser wird, da sein Betrag ein constanter ist, in der Regel darin belassen, das mechanisch anhaftende muss, soweit es sich um feste Sub-

stanzen handelt, daraus entfernt, der Körper muss getrocknet werden. Durch Wägung desselben vor und nach der Trocknung lässt sich der Wassergehalt gleichzeitig quantitativ bestimmen. (Nässprobe.)

Der Temperaturgrad, bei welchem die Trocknung zu erfolgen hat, ist abhängig von der Natur der Substanz, welche letztere dabei eben nur den Wassergehalt verlieren darf, ohne gleichzeitig einen anderen Stoff abzugeben oder aufzunehmen. Einzelvorschriften über seine Höhe lassen sich deshalb nicht geben und in manchen Fällen ist diese sogar conventionell. Man trocknet entweder bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, oder bei 100° im Wasserbade oder über 100° unter Anwendung des Thermometers im Luftbade, wobei man die Substanz auf Uhrgläsern oder in flachen Schalen aus Porzellan oder Blech ausbreitet, welche man numeriren und kreisförmig in ein mit Ausschnitten versehenes Luftbad oder besser in eine compacte, mit entsprechenden Vertiefungen versehene und erhitzte Metallplatte (Fresenius' Trockenscheibe) einsetzen kann.

Ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur belanglos, so pflegt man die Trocknung auf einer direct erhitzten Blechunterlage (Schale, Pfanne, Trockenblech) oder in einem Tiegel aus Porzellan oder Platin vorzunehmen, und es kann in letzterem Falle die Erhitzung selbst bis zum Glühen getrieben werden.

Hygroscopische Substanzen muss man nach erfolgter Trocknung unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit, im Exsiccator, erkalten lassen; das Abwägen derselben darf nicht auf offenen, sondern es muss zwischen zwei abgeschliffenen durch eine federnde Klammer zusammengehaltenen Uhrgläsern, im bedeckten Tiegel oder in einem wohlverschlossenen Wägegläschen vorgenommen werden.

3. Das Auflösen.

Jede titrimetrische Bestimmung setzt voraus, dass die zur Untersuchung gelangende Substanz sich in gelöstem Zustande befinde. Die für das Auflösen allgemein giltigen analytischen Regeln finden auch hier Anwendung; die Auflösung erfolgt in mit Uhrgläsern bedeckten Kochflaschen, Bechergläsern oder Porzellanschalen in der Kälte oder in der Wärme, letzterenfalls unter Erhitzung auf einem Wasserbade, einem Sandbade, einer eisernen Platte oder über freiem Feuer, wobei sich die Einschaltung einer Drahtnetzunterlage empfiehlt. Die Abführung der etwa

entstehenden Säuredämpfe geschieht durch einen gut saugenden Dunstabzug.

Macht sich während des Auflösens die Abhaltung der atmosphärischen Luft nöthig, so leitet man durch die als Auflösungsgefäss dienende Kochflasche einen langsamen Strom von Kohlensäuregas, oder man begnügt sich damit, in die zum Lösen verwendete Säure einige Körnchen saures kohlensaures Natrium zu werfen und sodann die Kochflasche durch einen mit Kautschukventil versehenen Pfropfen zu schliessen.

Soll ein während der Auflösung sich entwickelndes Gas (Chlor, Kohlensäure, Ammoniak) zur Absorption und Bestimmung gebracht werden, so kann man sich zweckmässig des in Fig. 16 abgebildeten Apparates bedienen. Die mit Abzugsrohr versehene Kochflasche enthält die abgewogene Substanz, der durch Quetschhahn geschlossene und zur Spitze ausgezogene Rohraufsatz eine für die Auflösung ausreichende Quantität Säure, das vorgelegte Volhard-H. Fresenius'sche Absorptionsgefäss die Absorptionsflüssigkeit, welche mit dem Eintritt der Gasentwickelung zum Theil in den angeblasenen Kugeln emporsteigt, dem Gase eine grosse Berührungsfläche darbietet, aber die Luft weder am Entweichen noch Zurücktreten hindert. Gleichzeitig bietet dieses Gefäss die Annehmlichkeit dar, ohne Weiteres Titrirungen darin vornehmen zu können.

Fig. 16.

Substanzen, welche sich nicht im Wasser oder Säuren lösen, müssen durch Aufschliessung nach einer der als bekannt vorauszusetzenden Methoden für die Auflösung vorbereitet werden. Bleibt beim Auflösen nach der einen oder anderen Weise ein Rückstand, so braucht derselbe, falls er die titrimetrische Operation nicht stört, nicht durch Filtration entfernt zu werden. Steht solche Störung zu befürchten, so kann man die Arbeit des Filtrirens und Auswaschens dadurch umgehen oder doch abkürzen, dass man die getrübte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 200 cc., verdünnt, umschüttelt, den Rückstand sich absetzen lässt und nun einen Theil der geklärten Flüssigkeit,

z. B. 100 cc., mit der Pipette abhebt, worauf man mit diesem — also im vorliegenden Falle mit der Hälfte der eingewogenen Substanz — die Titrirung vornimmt. Sollte die freiwillige Klärung zu langsam erfolgen, so ist es statthaft, die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter zu filtriren und mit dem Filtrat in gleicher Weise zu verfahren. Der nämliche Weg kann auch eingeschlagen werden, wenn aus einer Lösung vor deren Titrirung einzelne Bestandtheile auf dem Wege der Fällung abgeschieden werden müssen, z. B. Kupfer durch Schwefelwasserstoff, Eisen durch essigsaures Natrium; die Volumina von Niederschlag und Flüssigkeit weichen in solchem Falle wenig von einander ab und man kann, ohne beträchtliche Fehler befürchten zu müssen, hierdurch ausserordentlich an Zeit und Arbeit sparen.

Ueberhaupt ist diese Methode der Flüssigkeitstheilung bei maassanalytischen Bestimmungen eben so üblich, wie zweckmässig, selbst dann, wenn die Entfernung fremder, störender Körper gar nicht in Betracht kommt. Denn die Theilung der Substanz durch Wägung ist mühevoller und aufhältlicher, als diejenige durch Abmessen ihrer Lösung. Auch lässt die Beschaffenheit des Untersuchungsobjectes das Abwägen kleiner, dem titrimetrischen System entsprechender Mengen zuweilen gar nicht zu. Um z. B. ein mit Schlacke und anderen Beimengungen verunreinigtes, granulirtes Krätzkupfer zu untersuchen, wird man am besten derart verfahren, dass man eine grössere Quantität desselben (10—20 g.) in Lösung überführt, diese auf ein bestimmtes Volumen (1 l.) verdünnt und nun einen für die Titrirung ausreichenden Theil derselben (z. B. 25 cc.) mit der Pipette abhebt. Man umgeht dadurch die gerade in diesem Falle nur zu leicht möglichen Fehler in der Probenahme, erzielt eine bequeme und richtige Theilung der Substanz und erhält durch einmaliges Lösen eine für wiederholte Titrirungen ausreichende Quantität der Lösung.

Dritter Abschnitt.

Die maassanalytischen Methoden.

Eintheilung.

Die in der Maassanalyse zur Anwendung kommenden Bestimmungsmethoden lassen sich nach der Art der ihnen zu Grunde liegenden Reactionen und der dieselben begleitenden Erscheinungen in drei Gruppen theilen, nämlich in:

I. **Sättigungs- oder Neutralisationsmethoden,**
II. **Oxydations- und Reductionsmethoden,**
III. **Fällungsmethoden.**

I. Sättigungs- oder Neutralisationsmethoden.

1. Allgemeines.

Der characteristischen Wandlung, die gewisse organische Farbstoffe bei der Einwirkung löslicher Basen erleiden, steht diejenige gegenüber, welche sich unter dem Einflusse löslicher Säuren auf dieselben vollzieht; der Verlauf des Neutralisationsactes lässt sich somit dem Auge sichtbar machen, wenn man einer der bei demselben aufeinanderwirkenden Lösungen eine derartig veränderliche Substanz als Indicator hinzufügt. Durch Zusatz von Lackmustinctur wird z. B. die Lösung des Kaliumhydroxyds blau, diejenige der Schwefelsäure roth gefärbt, während schwefelsaures Kalium weder auf gebläutes, noch auf geröthetes Lackmus einwirkt. Wenn man also zu einer durch Lackmus gebläuten Kalilauge Schwefelsäure fügt, so wird die blaue Färbung bis zu dem Augenblicke stehen bleiben, bei

welchem die Bildung des schwefelsauren Kaliums gerade vollendet, der Neutralisationspunkt eben erreicht ist, aber der kleinste Ueberschuss an Schwefelsäure wird den plötzlichen Uebergang des Blaus in Roth zur Folge haben und dadurch das Ende der Reaction anzeigen. Das Umgekehrte muss eintreten, wenn Schwefelsäure bei Gegenwart von Lackmustinctur durch die Lösung des Kaliumhydroxyds neutralisirt wird; in diesem Falle behält die Flüssigkeit ihre anfängliche rothe Farbe bis zu dem Momente bei, wo die Bildung des Neutralsalzes sich vollzogen hat, aber ein einziger überschüssig zugesetzter Tropfen der alkalischen Lösung bewirkt unverzüglich den Umschlag in Blau.

Der Zusammentritt von Basen und Säuren zu neutralen Salzen vollzieht sich stets nach bestimmtem, vom stöchiometrischen Gesetze vorgeschriebenem Gewichtsverhältniss; hieraus folgt, dass durch die Sichtbarmachung des chemischen Vorgangs auch die Messung einer Base durch eine Säure und umgekehrt diejenige einer Säure durch eine Base möglich werden muss, sobald man sich als Maassstab einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalte, von bestimmtem chemischem Wirkungswerthe, bedient. Auf diese Thatsache gründet sich die titrimetrische Sättigungs- oder Neutralisationsmethode, die in ihrer Anwendung ungemein vielgestaltig ist und auf directem Wege sowohl die Bestimmung der Alkalien (Alkalimetrie), wie diejenige der Säuren (Acidimetrie), auf indirectem Wege aber die einer grossen Anzahl anderer, nicht unmittelbar auf den Indicator einwirkender Substanzen gestattet.

Praktische Uebungen.

So lange man mit der Darstellung von Normalflüssigkeiten nicht vertraut ist, bedient man sich der titrirten Lösungen des Handels, wie sie aus chemischen Fabriken, z. B. E. Merck in Darmstadt, Heinr. König in Leipzig, Th. Schuchardt in Görlitz, bezogen werden können. Es sind dies in der Regel $^1/_1$ Normallösungen; da dieselben unnütz grosse Concentration besitzen, so verdünnt man sie auf $^1/_{10}$ normal. Zu diesem Zwecke hebt man genau 100 cc. derselben mit der Vollpipette ab, lässt sie in einen Messkolben von 1000 cc. Inhalt (Literkolben) ausfliessen, füllt hierauf mit destillirtem Wasser von 15° bis zur Marke auf, mischt gehörig durch und bringt die nun fertige $^1/_{10}$ Normallösung in einer Flasche mit Glasstopfen zur Aufbewahrung.

Als Bürette wähle man eine Quetschhahnbürette ohne Schwimmer von 50 cc. Inhalt und Theilung in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ cc. Dieselbe muss bei der Füllung trocken sein; ist das nicht der Fall, so spült man sie zunächst mit einer geringen Menge der anzuwendenden Maassflüssigkeit aus, wobei man diese durch den geöffneten Quetschhahn abfliessen lässt, und nimmt nun erst die Füllung vor. Auch der zum Einfüllen benutzte Trichter muss trocken sein und darf nicht auf der Bürette verbleiben. Man lässt dann, nach Befinden unter gleichzeitigem Zusammendrücken der Schlauchverbindung mit den Fingern, einen Theil der Flüssigkeit in ein untergestelltes trockenes Gläschen laufen, bis alle eingesackte Luft mit Sicherheit entfernt ist, giesst den abgelaufenen Theil in die Bürette zurück und stellt nun durch vorsichtiges Abtropfenlassen genau auf die Nullmarke ein. Man mache es sich zur Regel, die Bürette vor jeder Titrirung aufs Neue bis zum Nullpunkte aufzufüllen, denn es bildet eine solche Gewöhnung den besten Schutz gegen sonst nur zu leicht mögliche Irrungen. Der zur Füllung verwendete Trichter findet am besten seinen Platz in der Mündung des untergestellten Glases.

Wechselwirkung zwischen Alkalien und Säuren.

Man fülle die Bürette mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure, pipettire in ein etwa 250 cc. fassendes Becherglas 10 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, setze einige Tropfen Lackmustinctur bis zu deutlicher, aber nicht zu starker Blaufärbung zu und lasse, unter stetem Umschwenken des Glases mit der rechten und Führung des Quetschhahnes mit der linken Hand, tropfenweise so lange $^1/_{10}$ Schwefelsäure aus der Bürette zufliessen, bis Violettfärbung eintritt und ein weiterer Tropfen den Umschlag in Gelbroth zur Folge hat. Der Säureverbrauch muss 10 cc. betragen.

2. Die Indicatoren.

Die Anzahl der für die Sättigungsanalyse in Vorschlag gebrachten Indicatoren ist eine sehr grosse, die Schärfe der damit erzielten Reactionen zumeist, aber, wie sich unten ergeben wird, durchaus nicht unter allen Verhältnissen, eine befriedigende. Neben dem altbewährten, früher ausschliesslich angewendeten Lackmus sind im Laufe der letzten Jahre viele andere, zum Theil beträchtlich schärfere Indicatoren in Anwendung gekommen,

so die Farbstoffe der Cochenille, des Fernambuk- und Rothholzes, der Georginen- und Malvenblüthe, der Curcumawurzel, der Apfelsinenschale, die Rosolsäure, die Eupittonsäure, das alizarinsulfonsaure Natrium, das Alizarin, Cyanin, Flavescin, Galleïn, Tropäolin, Fluoresceïn, Phenacetolin, Phenolphtaleïn, Hämatoxylin, das Paranitrophenol, das Methylanilinviolett, das Congoroth, das Dimethylanilinorange (Methylorange) u. a. m. Dieselben werden theils in wässriger, theils in alkoholischer Lösung und stark verdünnt angewendet.

Um das Verhalten verschiedener, mehr oder minder bewährter Indicatoren kennen zu lernen, stelle man sich folgende Lösungen dar:

1) Lackmustinctur. Man digerirt bestes käufliches Lackmus längere Zeit mit seinem sechsfachen Gewichte Wasser, filtrirt und erhitzt den klaren Auszug zum wallenden Sieden. Sodann fügt man tropfenweise Salzsäure zu, so lange, bis die Flüssigkeit noch bei fortgesetztem, 7 bis 8 Minuten andauerndem Sieden deutlich weinrothe Farbe zeigt. Nach dem Erkalten fügt man ihr das gleiche Volumen Alkohol zu. (B. Reinitzer.) Die Farbe der Lackmustinctur ist blau mit violettem Strich. Säurezusatz bewirkt Umschlag in Roth, Alkalien stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

2) Cochenilletinctur wird erhalten durch längere Behandlung von nichtgepulverter Cochenille mit der 50- bis 80fachen Menge eines Gemisches von 1 Volumen Alkohol und 3 Volumen Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit besitzt gelbrothe Farbe, die durch Säuren in Rothgelb, durch Alkalien in Violettroth umgewandelt wird. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

3) Hämatoxylin, Lösung in Alkohol 1 : 1000. Die ursprünglich farblose Lösung wird bei längerer Aufbewahrung gelb und muss deshalb möglichst frisch verwendet werden. Zusatz von Alkalien bewirkt Uebergang in Violettroth, darauffolgender Säurezusatz Umschlag in Gelb. Besonders brauchbar zum Titriren von Ammoniak. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

4) Congoroth, Lösung in Wasser 1 : 1000. Die hochrothe Lösung geht durch Säurezusatz in Violettroth, durch Säureüberschuss in Blau, durch Alkalien wieder in Roth über. Kohlensäure beeinflusst die Reaction.

5) Fluoresceïn, Lösung in Wasser 1 : 1000. Die braungelbe Lösung zeigt bei auffallendem Lichte lebhaft grüne Fluorescenz. Säuren bringen die Fluorescenz zum Verschwinden, Alkalien

stellen sie wieder her. Die Beobachtung erfolgt am besten im auffallenden Lichte. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

6) Alizarin, Lösung in wässrigem Alkohol 1 : 1000. Die gelbbraune Farbe der Lösung geht durch nichtflüchtige Alkalien in Blauviolett, durch Ammoniak in Purpurroth, durch Säuren in Gelb über. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

7) Rosolsäure, Lösung in wässrigem Alkohol 1 : 1000. Die Lösung besitzt orangegelbe Farbe, die durch Alkalien in Roth, durch Säuren in Gelb übergeht. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

8) Paranitrophenol, Lösung in Wasser 1 : 1000. Die Lösung ist gelb. Durch Säuren wird sie entfärbt, Alkalizusatz bewirkt die Wiederkehr der gelben Farbe. Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction.

9) Phenolphtaleïn, Lösung in wässrigem Alkohol 1 : 1000. Die farblose Lösung färbt sich durch Alkalien violettroth und wird durch darauffolgenden Säurezusatz wieder entfärbt. Gegenwart von Kohlensäure beeinträchtigt die Reaction. In der Kälte wie in der Wärme anwendbar zum Titriren nichtflüchtiger alkalischer Basen, nicht aber zum Titriren von Ammoniak. Besonders brauchbarer Indicator bei Titrirungen mit Oxalsäure.

10) Galleïn, Lösung in wässrigem Alkohol 1 : 1000. Die Lösung ist braunroth gefärbt. Durch nichtflüchtige Alkalien geht ihre Farbe in Violblau, durch Ammoniak in Violettroth, durch Säuren in ein helles Bräunlichroth über. Gegenwart von Kohlensäure übt nur geringen Einfluss.

11) Alizarinsulfonsaures Natrium, Lösung in Wasser 1 : 1000. Die Lösung ist braungelb; Alkalien bewirken purpurviolette Färbung, die bei hinterherigem Säurezusatz in Roth übergeht und dann plötzlich in Gelb umschlägt. Gegenwart von Kohlensäure über nur geringen Einfluss.

12) Methylorange, Lösung in Wasser 1 : 10000. Die orangegelbe Lösung färbt sich bei Säurezusatz roth und wird durch darauffolgenden Zusatz von Alkali wieder gelb. Nur in der Kälte anwendbar. Gegenwart von Kohlensäure ist fast ohne Einfluss, etwa vorhandene salpetrige Säure muss vor der Titrirung durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd beseitigt werden. Ebenso brauchbar zum Titriren von nichtflüchtigen Alkalien, wie von Ammoniak, nicht anwendbar bei Titrirungen mit Oxalsäure, sowie bei Gegenwart von schwefliger Säure.

Praktische Uebungen.

Die Vornahme von Neutralisationen unter Anwendung der vorstehend aufgeführten Indicatoren schärft die Beobachtung und lässt über deren Werth ein selbsständiges Urtheil gewinnen. Hervorgehoben sei, dass der Farbenumschlag in der Regel um so schärfer und eleganter eintritt, je besser man sich beim Zusatz des Indicators in den Grenzen des eben Nothwendigen gehalten hat. Wenige Tropfen der genannten Lösungen pflegen eine ausreichende Färbung zu geben. Starke Verdünnung der zu titrirenden Flüssigkeit ist zwecklos und schwächt nur die Schärfe der Reaction. Als Unterlage dient ein weisses Papierblatt.

a) Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd und $^1/_{10}$ Schwefelsäure.

Um das Verhalten der Indicatoren beim Titriren nichtflüchtiger kaustischer Alkalien durch Mineralsäuren kennen zu lernen, fülle man die Bürette mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure, pipettire 10 cc. Kaliumhydroxyd in ein Becherglas, setze einige Tropfen der Indicatorlösung zu und lasse unter stetem Umschwenken des Glases tropfenweise so lange $^1/_{10}$ Schwefelsäure zufliessen, bis die Farbenwandlung eintritt. Verbraucht werden 10 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Der Uebergang aus alkalisch in neutral bis zum eben beginnenden Vorwalten der Säure verräth sich durch folgende Farbenübergänge:

1) Lackmus.	Blau durch Violett in Roth.	Genügend scharf.
2) Cochenille.	Violettroth durch Roth in Rothgelb.	Wenig scharf.
3) Hämatoxylin.	Violettroth in Gelbroth (bei Säureüberschuss in Gelb).	Ziemlich scharf.
4) Congoroth.	Roth in Violettroth (bei Säureüberschuss in Blau).	Ungenügend scharf.
5) Fluoresceïn.	Verschwinden der Fluorescenz.	Mässig scharf.
6) Alizarin.	Blauviolett durch Roth in Gelb.	Genügend scharf.
7) Rosolsäure.	Roth in Hellgelb.	Scharf.
8) Paranitrophenol.	Gelb in Farblos.	Scharf.
9) Phenolphtaleïn.	Violettroth in Farblos.	Scharf.
10) Galleïn.	Violblau durch Blauroth und Roth in helles Bräunlichroth.	Wenig scharf.
11) Alizarinsulfonsaures Natrium.	Purpurviolett durch Roth in Gelb.	Ziemlich scharf.
12) Methylorange.	Hellgelb in Rosenroth.	Scharf.

Nach Beendigung der Titrirung lasse man in die Flüssigkeit aus einer schräg gehaltenen Pipette einen einzigen Tropfen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd fallen. Die ursprüngliche Farbe muss dann sofort wieder eintreten, anderenfalls war der Neutralisationspunkt überschritten worden.

Falls mehrere Personen an den praktischen Uebungen theilnehmen, können sie sich durch Austausch beliebiger, aber genau bekannter, am besten mit der Bürette abgemessener Volumina saurer oder alkalischer Normalflüssigkeit, deren Betrag auf einen verschlossenen Zettel notirt ist, gegenseitig Aufgaben stellen.

b) Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ Ammoniak und $^1/_{10}$ Schwefelsäure.

Ammoniak weicht in seinem Verhalten gewissen Indicatoren gegenüber von demjenigen der nichtflüchtigen Alkalien ab, wovon man sich durch Titriren von 10 cc. $^1/_{10}$ Ammoniak überzeugen kann:

1) Hämatoxylin.	Violettroth in Gelb.	Scharf.
2) Phenolphaleïn.	Violettroth, allmählich verbleichend.	Unbrauchbar.
3) Methylorange.	Hellgelb in Rosenroth.	Scharf.

c) Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ kohlensaurem Natrium und $^1/_{10}$ Schwefelsäure.

Bei Gegenwart von Kohlensäure in der zu titrirenden Flüssigkeit versagt die Wirkung der meisten Indicatoren annähernd von dem Zeitpunkte ab, wo die Bildung sauren kohlensauren Salzes sich vollzogen hat. Nur wenige Indicatoren werden durch das Vorhandensein von Kohlensäure nicht, oder doch fast nicht, beeinflusst. Aehnliche Wirkung vermögen auch Borsäure und Schwefelwasserstoff zu äussern. Man unterwerfe 10 cc. $^1/_{10}$ kohlensaures Natrium der Titrirung.

1) Lackmus.	Blau, nach Verbrauch von 6 cc. Säure in Violett, dann allmählich in Roth übergehend.	Unbrauchbar.
2) Phenolphtaleïn.	Violettroth, nach Verbrauch von 5 cc. Säure Umschlag in Farblos.	Unbrauchbar.

3) Alizarinsulfonsaures Natrium.	Purpurroth durch Roth in Gelb.	Nicht ganz scharf, aber deutlich erkennbar.
4) Methylorange.	Hellgelb in Rosenroth.	Nicht ganz, aber genügend scharf.

d) Wechselwirkung zwischen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd und $^1/_{10}$ Oxalsäure.

Organische Säuren äussern auf manche Indicatoren nicht die entschiedene Wirkung der Mineralsäuren, während sie sich anderen gegenüber diesen gleich verhalten. Man fülle die Bürette mit $^1/_{10}$ Oxalsäure und verfahre im Uebrigen wie bei a.

1) Phenolphtaleïn.	Violett in Farblos.	Scharf.
2) Methylorange.	Hellgelb, erst bei grossem Säureüberschuss allmählich in Rosenroth übergehend.	Unbrauchbar.

Es eignen sich somit zu Indicatoren am besten bei der Titrirung von

Kaustischen nichtflüchtigen Alkalien und alkalischen Erden:

Methylorange, Phenolphtaleïn, Paranitrophenol, Rosolsäure.

Kaustischem Ammoniak:

Methylorange, Hämatoxylin.

Kohlensauren und sauren kohlensauren Alkalien:

Methylorange.

Mineralsäuren:

Methylorange, Phenolphtaleïn, Paranitrophenol, Rosolsäure.

Organischen Säuren:

Phenolphtaleïn.

Für die meisten Fälle wird es genügen, die Lösungen von Methylorange und Phenolphtaleïn als Indicatorflüssigkeiten vorräthig zu halten. B. Reinitzer giebt Lackmus den Vorzug.

3. Die alkalimetrischen Methoden.

A. Die Bestimmung kaustischer Alkalien und alkalischer Erden.

Kaustische Alkalien und alkalische Erden lassen sich ihrer Veränderlichkeit halber nur schwierig nach bestimmtem, vom titrimetrischen System vorgeschriebenem Gewichtsverhältniss

abwägen. Die Wägung muss, wenn sie auf offenem Uhrglase erfolgt, rasch geschehen. Bei genauen Untersuchungen bringt man eine dem $^1/_{10}$ Normalgewicht der gesuchten Substanz nur annähernd entsprechende Menge des Untersuchungsobjects in ein gewogenes, mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Wägeglas, bestimmt ihr Gewicht und ermittelt nach beendeter Titrirung den Gehalt durch Umrechnung.

Alkalische Laugen, Aetzammoniak u. s. w. werden nur bei genauen Bestimmungen — und dann ebenfalls im geschlossenen Wägegläschen — abgewogen; in der Regel zieht man es vor, sie abzumessen, nachdem man ihr specifisches Gewicht durch das Aräometer ermittelt und mit Hilfe desselben das dem $^1/_{10}$ Normalgewicht annähernd entsprechende Volumen berechnet hatte.

Beim Arbeiten mit zehntelnormalen Maassflüssigkeiten wendet man eine dem $^1/_{10}$ Normalgewicht des gesuchten Bestandtheils entsprechende Anzahl Gramme Substanz an, führt sie in Lösung über, spült diese in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und hebt nach gehörigem Durchmischen ein für die Titrirung geeignetes Volumen der Flüssigkeit mit der Pipette ab. Soll die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Maassflüssigkeit den Gehalt des Untersuchungsobjectes unmittelbar in Procenten ausdrücken, so hat man von der so bereiteten Lösung je 100 cc. für eine Titrirung zu verwenden, doch zieht man es namentlich bei hochgrädigen Substanzen vor, nur einen Bruchtheil dieses Volumens, z. B. ein Viertel = 25 cc., der Titrirung zu unterwerfen und dann die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Maassflüssigkeit mit dem Nenner des fraglichen Bruches, also im genannten Fall mit 4, zu multipliciren.

Die Bestimmung selbst kann auf zweierlei Weise erfolgen:

1) Bestimmung durch directes Titriren. Man versetzt die Flüssigkeitsprobe mit einem geeigneten Indicator und lässt aus der Bürette so lange $^1/_{10}$ Normalsäure zufliessen, bis der Farbenumschlag eben erfolgt. Man wählt dabei als Maassflüssigkeit eine Säure, welche mit der zu bestimmenden Base ein lösliches Salz giebt.

Ist in der untersuchten Substanz neben kaustischem Alkali auch kohlensaures Alkali vorhanden, so hat man einen gegen Kohlensäure unempfindlichen Indicator in Anwendung zu bringen. Die Titrirung ergiebt dann den Gehalt der Substanz an kaustischem *plus* kohlensaurem Alkali, den Gesammtalkaligehalt.

2) Bestimmung durch Rücktitriren. Zu der mit einem beliebigen Indicator versetzten Lösung fügt man mittelst der Pipette ein genau bekanntes, überschüssiges Volumen $^1/_{10}$ Normalsäure, rührt um und lässt sodann aus der Bürette so lange $^1/_{10}$ Normalalkali zufliessen, bis der Indicator die Neutralisation des zugesetzten Säureüberschusses anzeigt. Die verbrauchten Cubikcentimeter alkalischer Normalflüssigkeit sind vom Volumen der angewendeten Normalsäure zu subtrahiren.

Ist neben kaustischem auch kohlensaures Alkali vorhanden, handelt es sich also um die Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes, so muss vor dem Rückmessen des zugefügten Säureüberschusses durch die alkalische Normallösung die freigewordene Kohlensäure durch Erhitzen der Flüssigkeit bis zum beginnenden Sieden ausgetrieben werden. Man pflegt in solchem Falle die Flüssigkeit gleich im heissen Zustande der Rücktitrirung zu unterwerfen, worauf bei der Auswahl des Indicators Rücksicht zu nehmen ist. Das sonst viel gebrauchte Methylorange würde dann z. B. nicht anwendbar sein.

In Deutschland pflegt man den Gehalt fixer kaustischer Alkalien nicht in Procenten Oxyd oder Hydroxyd, sondern in Procenten Carbonat auszudrücken und muss deshalb, wenn diese sich direct ergeben sollen, z. B. auch das $^1/_{10}$ Normalgewicht des kohlensauren Natriums an kaustischer Soda zur Abwägung bringen, was, da 100 G. Thl. $NaOH = 132{,}5$ G. Thl. Na_2CO_3, häufig das verwunderliche Ergebniss zur Folge hat, dass der gefundene Gehalt den Betrag von 100 Procent weit überschreitet.

Zur Titrirung verwendet man meist $^1/_{10}$ Schwefelsäure oder $^1/_{10}$ Salzsäure. Erstere empfiehlt sich durch ihre Nichtflüchtigkeit, letztere hat den Vortheil, mit allen hier in Betracht kommenden Basen lösliche Salze zu geben.

Praktische Uebungen.

a) Die Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes der kaustischen Soda.

$$H = Na' = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}0 \cdot — \,^1/_{10}\text{ N. G. } 5{,}30\text{ g. } Na_2CO_3.$$

Die kaustische Soda des Handels ist entweder in Stückenform in dichte hölzerne Fässer oder in cylindrische Trommeln aus Eisenblech *(drums)* verpackt, welche letzteren sie dann in

Gestalt eines einzigen dichten Blocks ausfüllt. Der Gehalt eines solchen Blocks ist, da sich die verunreinigenden Salze in dem zuletzt erstarrenden Theile anhäufen, in der Mitte geringer, als in den übrigen Theilen desselben. Aus diesem Grunde pflegt man die Probe am Boden oder an der Seitenwandung zu nehmen, wo das in flüssigem Zustande eingegossene Aetznatron am schnellsten zur Erstarrung gelangt ist. Bei in Stückenform eingesendeten Mustern ist die äussere, durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure veränderte Kruste mit dem Messer abzuschaben, der Rest in einem warmen eisernen Mörser rasch, wenn auch nur gröblich, zu zerkleinern und ohne Verzug in eine warme Glasbüchse zu füllen.

5,30 g. kaustische Soda werden in Wasser gelöst, die Lösung auf 1 l. verdünnt, gehörig durchgemischt und hierauf ein angemessener Theil derselben behufs Titrirung mit der Pipette abgehoben.

1) Bestimmung durch directes Titriren. 25 cc. der Lösung versetzt man mit wenigen Tropfen Methylorange und titrirt in der Kälte mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure auf Rosa.

Es seien verbraucht worden 26,8 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Dieser Betrag ist, da man nicht, wie es dem titrimetrischen System entsprochen haben würde, 100 cc. der Lösung der kaustischen Soda, sondern nur ein Viertel davon = 25 cc. der Titrirung unterworfen hatte, mit 4 zu multipliciren. Mithin gefunden: 26,8. 4 = 107,2 Proc. Na_2CO_3.

2) Bestimmung durch Rücktitriren. 25 cc. der Lösung versetzt man mit Phenolphtaleïn, fügt 30 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure zu, erhitzt die nun entfärbte Flüssigkeit behufs Austreibung der Kohlensäure einige Zeit bis zum gelinden Sieden und titrirt sodann mit $^1/_{10}$ Kalilauge auf Roth zurück. Die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd sind vom Volumen der angewendeten $^1/_{10}$ Schwefelsäure abzuziehen.

Verbraucht: 3,2 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, Gefunden: (30,0—3,2) · 4 = 107,2 Proc. Na_2CO_3.

b) Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes von kaustischem Ammoniak.

$$H = (NH_4)' = NH_3 = 17{,}0 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 1{,}70 \text{ g. } NH_3.$$

Die zu untersuchende Ammoniakflüssigkeit muss, falls sie sehr concentrirt ist, im verschlossenen Wägegläschen abgewogen werden, worauf man dieses unter Wasser öffnen und so die Verdün-

nung ohne Gasverlust vornehmen kann. Die minder concentrirten Ammoniaksorten des Handels pflegt man nicht abzuwägen, sondern mit Hilfe einer Pipette abzumessen, nachdem man vorher ihr specifisches Gewicht mit Hilfe eines Aräometers ermittelt hat. Aus diesem und dem Normalgewicht des Ammoniaks berechnet man das Volumen Flüssigkeit, welches man dem titrimetrischen System gemäss für die Titrirung zu verwenden hätte; darauf hebt man unter Einschaltung eines mit saurem schwefelsaurem Kalium gefüllten Saugrohrs ein Vielfaches dieses Volumens mit der Pipette ab, lässt es in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Literkolben ausfliessen, füllt zur Marke auf und mischt gehörig durch. Von der so erhaltenen verdünnten Lösung wird ein angemessener Theil herauspipettirt, mit Methylorange versetzt und der directen Titirung mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure unterworfen.

Wenn die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Schwefelsäure den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit unmittelbar in Procenten ausdrücken soll, so ist das $^1/_{100}$ Normalgewicht des Ammoniaks = 0,170 g. zur Untersuchung zu verwenden. Das specif. Gew. sei zu 0,939 gefunden worden, 1 cc. Ammoniakflüssigkeit wiegt also 0,939 g., woraus sich ergiebt, dass

$$0{,}939 \text{ g.} : 1 \text{ cc.} = 0{,}170 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$

$$x = 0{,}181 \text{ cc. Ammoniakflüssigkeit}$$

zur Untersuchung zu verwenden wären. Man rundet diese Zahl auf 0,2 cc. ab, bringt aber nicht dieses kleine, sondern das hundertfache Volumen, also 20 cc., der Ammoniakflüssigkeit zur Abmessung, bewirkt die Verdünnung auf 1 l. und hebt für die Titrirung den hundertsten Theil der verdünnten Lösung, also 10 cc., entsprechend 0,2 cc. des Untersuchungsobjectes, mit der Pipette ab. Der Verbrauch an $^1/_{10}$ Schwefelsäure habe 18,1 cc. betragen; demgemäss würden zur Neutralisation der vom titrimetrischen System vorgeschriebenen 0,181 cc. Ammoniakflüssigkeit

$$0{,}2 \text{ cc.} : 18{,}1 \text{ cc.} = 0{,}181 \text{ cc.} \; . \; x \text{ cc.}$$

$$x = 16{,}3 \text{ cc. } ^1/_{10} \; H_2SO_4$$

erforderlich gewesen sein. Mithin gefunden : 16,3 Proc. NH_3.

c) Die Bestimmung des Kalkgehaltes von gebranntem Kalk, gelöschtem Kalk, Kalkmilch.

$$H = \frac{Ca''}{2} = \frac{CaO}{2} = \frac{56{,}0}{2} = 28{,}0 \cdot — \; ^1/_{10} \text{ N. G. } 2{,}80 \text{ g. } CaO.$$

Von einer zu kleinen Stücken zerschlagenen und hierauf gemengten Durchschnittsprobe von gebranntem Kalk wägt man 28,0 g. ab, bringt sie in eine warme Porzellanreibschale mit Ausguss, benetzt sie unter Anwendung der Spritzflasche erst mit wenig, nach und nach mit mehr kochendem Wasser und ver-

wandelt den unter starker Wärmeentwickelung zerfallenden Kalk durch vorsichtige Steigerung des Wasserzusatzes in vollkommen homogenen Kalkbrei, der nach gänzlicher Beendigung des Löschprocesses und nach erfolgter Abkühlung in einen Messkolben gespült und auf 1 l. verdünnt wird. Nach gründlichem Durchschütteln hebt man 100 cc. der entstandenen Kalkmilch mit der Pipette ab, lässt sie in einen zweiten Literkolben ausfliessen und verdünnt wiederum bis zur Marke. Auf solche Weise erhält man zehntelnormale Verdünnung.

Der kurz vorher aufgeschüttelten Emulsion entnimmt man 25 cc. mit der Pipette, lässt sie in ein Becherglas oder eine Kochflasche ausfliessen, setzt mindestens das gleiche, besser ein etwas grösseres Volumen $^1/_{10}$ Salzsäure zu, erhitzt kurze Zeit zum gelinden Sieden und titrirt nach Zugabe von Phenolphtaleïn den verbliebenen Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurück. Die verbrauchten Cubikcentimeter werden vom Volumen der angewendeten Säure in Abzug gebracht und der Rest mit 4 multiplicirt; z. B.:

Zum Lösen verwendet	30,0 cc. $^1/_{10}$ *HCl*
beim Rücktitriren verbraucht	6,7 „ $^1/_{10}$ *KOH*
zur Neutralisation des Kalks erforderlich gew.	23,3 cc. $^1/_{10}$ *HCl*.

Gefunden: 23,3 · 4 = 93,2 Proc. *CaO*.

Kalkmilch, Kalkbrei, Kalkmörtel u. s. w. können in gleicher Weise untersucht werden. Trocken gelöschten Kalk wägt man in beliebiger, dem $^1/_{100}$ Normalgewicht annähernd gleichkommender Menge im verschlossenen Wägeglas ab, löst ihn in einem bekannten überschüssigen Volumen $^1/_{10}$ Salzsäure, erhitzt kurze Zeit zum Kochen und titrirt den Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurück. Den Gehalt findet man durch Umrechnung auf die dem $^1/_{100}$ Normalgewicht des Kalks entsprechende Substanzmenge.

Auf 0,2602 g. trocken gelöschten Kalk wurden

zum Lösen verwendet	100,0 cc. $^1/_{10}$ *HCl*
beim Rücktitriren verbraucht	32,2 „ $^1/_{10}$ *KOH*
zur Neutralisation des Kalks erforderlich	67,8 cc. $^1/_{10}$ *HCl*.

Gefunden:

$$0{,}2602 : 67{,}8 = 0{,}2800 : x$$
$$x = 72{,}9 \text{ Proc. } CaO.$$

Die Anwendung vorstehend beschriebener Bestimmungsmethode führt nur dann zu richtigem Ergebniss, wenn im Kalk

keine anderen auf die angewendete Säure neutralisirend wirkenden Basen, z. B. keine Magnesia, vorhanden sind.

B. Die Bestimmung kohlensaurer Alkalien und alkalischer Erden.

Die bei der Alkalimetrie in Betracht kommenden Carbonate lassen sich mit genügender Schärfe auf offenem Uhrglase abwägen, so dass man die zur Untersuchung zu verwendende Menge nach dem titrimetrischen System bemessen kann. Bei den Alkalicarbonaten (Pottasche, Soda) erfolgt die Probenahme durch Niederstossen eines Hohlbohrers im Fassinhalte und rasches Entleeren des so gezogenen Musters in eine dichtverschliessbare Glasbüchse. Man pflegt dann zuerst den Wassergehalt der Probe zu bestimmen, indem man die Gewichtsabnahme ermittelt, die sie beim gelinden Erhitzen im bedeckten Platintiegel erleidet; die alkalimetrische Untersuchung kann hierauf unmittelbar mit einer weiteren Quantität des Probemehls vorgenommen werden. Vielfach zieht man es jedoch vor, einen grösseren Theil des Musters, nachdem man dessen Wassergehalt bereits kennt, durch Calcination zu entwässern und die wasserfreie Substanz der alkalimetrischen Untersuchung zu unterwerfen. Die Calcination nimmt man in einer flachen Eisenblechschale über der Gas- oder Spirituslampe vor und setzt sie unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange fort, bis eine aufgelegte Glasplatte nicht mehr bethaut wird. Selbstverständlich muss bei solcher Prüfung die Schale von der Lampe entfernt werden, weil deren Flamme ebenfalls einen Thaubeschlag erzeugt.

Das Verfahren bei der titrimetrischen Untersuchung ist genau dasselbe wie bei der Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes der kaustischen Alkalien und alkalischen Erden (A, S. 32) und kann erfolgen

1) durch directes Titriren,
2) durch Rücktitriren.

Praktische Uebungen.

a) Die Bestimmung des Gehaltes der Handelssoda.

$$H = Na' = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 5{,}30\text{ g. } Na_2CO_3.$$

5,30 g. Soda löst man in Wasser, führt die Lösung in einen Literkolben über, spült Glas und Trichter mit Hilfe der Spritz-

flasche gehörig nach und verdünnt bis zur Marke, worauf man gehörig durchmischt.

1) Bestimmung durch directes Titriren. 25^{cc} der Lösung versetzt man mit wenigen Tropfen Methylorange und titrirt in der Kälte mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure auf Rosa.

Es seien verbraucht worden 22,6 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Gefunden: 22,6 · 4 = 90,4 Proc. Na_2CO_3.

2) Bestimmung durch Rücktitriren. 25 cc. der Lösung versetzt man mit Phenolphtaleïn, fügt 25 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure zu, erhitzt die entfärbte Flüssigkeit behufs Austreibung der Kohlensäure zum gelinden Sieden und misst den verbliebenen Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurück.

Verbraucht: 2,4 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden: (25,0 — 2,4) · 4 = 90,4 Proc. Na_2CO_3.

b) Die Bestimmung des kohlensauren Calciums in Gemengen von Kalkstein oder Kreide mit Sand, Thon, Gyps u. s. w.

$$H = \frac{Ca''}{2} = \frac{CaCO_3}{2} = \frac{100{,}0}{2} = 50{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 5{,}00\text{ g. } CaCO_3.$$

0,50 g. der im Achatmörser feingeriebenen Substanz übergiesst man in einer Kochflasche oder einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas mit 100 cc. $^1/_{10}$ Salzsäure, lässt einige Zeit in der Kälte stehen und erhitzt dann zum beginnenden Sieden, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nach Zusatz von Phenolphtaleïn titrirt man den verbliebenen Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurück.

Verbraucht: 27,2 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden: 100 — 27,2 = 72,8 Proc. $CaCO_3$.

C. Die Bestimmung kaustischer neben kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden.

In einer Portion Substanz ermittelt man zunächst die Menge des neutralisirbaren Gesammtbasis direct oder durch Rücktitriren nach dem unter A, S. 34 beschriebenen Verfahren.

In einer zweiten Portion bestimmt man sodann die Menge des ätzenden Base, nachdem man erforderlichenfalls vorhandenes lösliches Carbonat durch Umsetzung in eine unlösliche Verbindung übergeführt hat. Diese Umsetzung bewirkt man am besten durch Chlorbarium.

Wenn z. B. die zu titrirende Flüssigkeit neben Natriumhydroxyd kohlensaures Natrium enthält, so werden sich diese beiden Verbindungen mit Chlorbarium in nachstehender Weise umsetzen:

$$2\,NaOH + BaCl_2 = 2\,NaCl + Ba(OH)_2 \text{ (lösl.)}$$
$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaCO_3 \text{ (unlösl.)}.$$

Man könnte nun die beiden Umsetzungsproducte durch Filtration trennen, doch ist dies weder empfehlenswerth, noch nöthig. Man fügt vielmehr zu der getrübten Flüssigkeit etwas Phenolphtaleïn und titrirt hierauf mit Normal-Oxalsäure; diese wirkt, wenn sie langsam, tropfenweise, und unter stetem Umschwenken zugesetzt wird, nur auf das in Lösung befindliche Bariumhydroxyd, nicht aber auf das Bariumcarbonat ein. Somit entspricht die verbrauchte Oxalsäurelösung dem ursprünglich vorhanden gewesenen Natriumhydroxyd, und wenn man dessen Menge von der Menge des Gesammtalkalis subtrahirt, so ergiebt sich als Differenz die Menge der an Kohlensäure gebundenen Base.

Handelt es sich um die Bestimmung von alkalischen Erden neben deren Carbonaten, so ist, da letztere bereits unlöslich sind, die Vornahme der gedachten Umsetzung natürlich nicht nöthig. Ein Gemenge von Calciumhydroxyd und kohlensaurem Calcium kann man nach Zusatz von Phenolphtaleïn ohne Weiteres mit Normal-Oxalsäure titriren; letztere macht dann ihren Einfluss nur auf das Calciumhydroxyd geltend und sowie dieses neutralisirt ist, tritt Entfärbung der Flüssigkeit ein. Die Anwendung von titrirten Mineralsäuren an Stelle der Oxalsäure ist nicht zulässig, da diese auf die Carbonate der Erdalkalimetalle zersetzend wirken.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Gehaltes der kaustischen Soda an Natriumhydroxyd und kohlensaurem Natrium.

$$H = Na' = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 5{,}30\text{ g. } Na_2CO_3.$$

5,30 g. kaustische Soda (Probenahme S. 34) löst man in Wasser, verdünnt die Lösung auf 1 l. und bestimmt in einem Theil derselben den Gesammtalkaligehalt (S. 34), in einem anderen den Gehalt an Natriumhydroxyd, ausgedrückt in Procenten

kohlensauren Natriums. Der Gehalt an kohlensaurem Natrium ergiebt sich aus der Differenz.

1) Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes. 25 cc. der Lösung versetzt man mit wenigen Tropfen Methylorange und titrirt in der Kälte mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure auf Rosa.

Verbraucht: 26,8 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Gefunden: $26{,}8 \cdot 4 = 107{,}2$ Proc. Na_2CO_3 (Gesammtalkali).

2) Bestimmung des Gehaltes an Natriumhydroxyd. 25 cc. der Lösung versetzt man mit 25 cc. $^1/_{10}$ Chlorbarium, fügt Phenolphtaleïn zu und titrirt, ohne zu filtriren, das gebildete Bariumhydroxyd mit $^1/_{10}$ Oxalsäure.

Verbraucht: 25,5 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure. Gefunden: $25{,}5 \cdot 4 = 102{,}0$ Proc. Na_2CO_3, vorhanden in Gestalt von Natriumhydroxyd. Da 1 Mol. Na_2CO_3 (= 106,0 G. Thl.) 2 Mol. $NaOH$ (= 80,0 G. Thl.) entspricht, so sind in Wirklichkeit an Natriumhydroxyd vorhanden:

106,0 G. Thl. Na_2CO_3 : 80,0 G. Thl. $NaOH$ = 102,0 Proc. Na_2CO_3 : x Proc. $NaOH$

$x = 76{,}9$ Proc. $NaOH$.

3) Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Natrium. Man subtrahirt den Gehalt an Natriumhydroxyd, ausgedrückt in Procenten kohlensauren Natriums, vom Gesammtalkaligehalt.

Gefunden: $107{,}2 - 102{,}0 = 5{,}2$ Proc. Na_2CO_3. Mithin enthielt die untersuchte kaustische Soda:

107,2 Proc. Na_2CO_3 als Natriumhydroxyd und kohlensaures Natrium (Gesammtalkali),

102,0 „ „ „ (76,9 Proc.) Natriumhydroxyd,

5,2 „ „ „ kohlensaures Natrium.

D. Die Bestimmung neutraler kohlensaurer neben sauren kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden.

In einer Portion der Substanz oder deren Lösung bestimmt man die Menge der neutralisirbaren Gesammtbasis direct oder durch Rücktitriren nach dem unter A, S. 34 beschriebenen Verfahren.

Mit Hilfe einer zweiten Portion Substanz ermittelt man die Alkalimenge, welche zur Ueberführung des sauren kohlensauren Salzes in neutrales Carbonat erforderlich ist. Von der Annahme ausgehend, dass im äussersten Falle die gesammte Basis in Gestalt sauren Salzes vorhanden sein kann, fügt man deren Lösung die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd in Gestalt von $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zu und bewirkt sodann die Umsetzung

sämmtlichen Alkalisalzes, des ursprünglichen, wie des zugesetzten, in die entsprechenden Bariumverbindungen durch Zugabe einer wiederum äquivalenten Menge $^1/_{10}$ Chlorbarium. Alles kohlensaure Salz verwandelt sich in kohlensaures Barium, während ein etwa verbliebener Ueberschuss von Kaliumhydroxyd die Bildung einer entsprechenden Menge löslichen Bariumhydroxyds zur Folge hat. Letztere ermittelt man sodann nach Zusatz von Phenolphtaleïn durch Titriren mit $^1/_{10}$ Oxalsäure. Durch Subtraction des Oxalsäure-Volumens von dem Volumen des zugesetzten $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyds erfährt man, wieviel von letzterem zur Umwandlung des sauren kohlensauren Salzes in neutrales erforderlich gewesen war, und hieraus ergiebt sich der Gehalt an saurem Carbonat von selbst.

Es setzt diese Art der Bestimmung voraus, dass das zur Anwendung gelangende $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd völlig kohlensäurefrei sei. Sollte man sich in dieser Hinsicht in Unsicherheit befinden, so hebt man ein zweites Volumen desselben mit der Pipette ab, versetzt es mit dem gleichen Volumen $^1/_{10}$ Chlorbarium und ermittelt durch Titriren mit $^1/_{10}$ Oxalsäure die Menge des darin enthaltenen Kaliumhydroxyds nach C, S. 39.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung von neutralem kohlensaurem Natrium und saurem kohlensaurem Natrium in einem Gemenge Beider.

$$H = Na' = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 5{,}30\text{ g. } Na_2CO_3.$$

Als Untersuchungsobject diene ein Gemenge von gleichen Theilen Krystallsoda und saurem kohlensaurem Natrium.

5,30 g. Substanz löst man in kaltem Wasser, verdünnt die Lösung auf 1 l. und bestimmt in einem Theil derselben den Gesammtalkaligehalt (S. 34), in einem zweiten die Menge des sauren kohlensauren Salzes, Beide ausgedrückt in Procenten neutralen Carbonats. Der Gehalt an neutralem kohlensaurem Natrium ergiebt sich aus der Differenz.

1) Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes. 25 cc. der Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Methylorange und titrirt mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure in der Kälte auf Rosa.

Verbraucht: 12,5 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Gefunden: $12{,}5 \cdot 4 = 50{,}0$ Proc. Na_2CO_3 (Gesammtalkali).

2) Bestimmung des Gehaltes an saurem kohlensaurem Natrium. Zu 25 cc. der Lösung fügt man erst 25 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, dann 50 cc. $^1/_{10}$ Chlorbarium und bestimmt hierauf, ohne zu filtriren, das in Lösung befindliche Bariumhydroxyd unter Zusatz von Phenolphtaleïn durch Titriren mit $^1/_{10}$ Oxalsäure.

Verbraucht: 17,1 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure; mithin waren zur Ueberführung des sauren kohlensauren Natriums in neutrales Carbonat erforderlich: 25,0—17,1 = 7,9 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden: 7,9 · 4 = 31,6 Proc. Na_2CO_3, vorhanden in Gestalt von saurem kohlensaurem Natrium. Da 1 Mol. Na_2CO_3 (= 106,0 G. Thl.) 2 Mol. $NaHCO_3$ (= 168,0 G. Thl.) entspricht, so sind in Wirklichkeit an saurem kohlensaurem Natrium vorhanden:

106,0 G. Thl. Na_2CO_3 : 168,0 G. Thl. $NaHCO_3$ = 31,6 Proc. Na_2CO_3:
x Proc. $NaHCO_3$
x = 50,0 Proc. $NaHCO_3$.

3) Bestimmung des Gehaltes an neutralem kohlensaurem Natrium. Man subtrahirt den Gehalt an saurem kohlensaurem Natrium, ausgedrückt in Procenten kohlensauren Natriums, vom Gesammtalkaligehalt.

Gefunden: 50,0 — 31,6 = 18,4 Proc. Na_2CO_3. Da 1 Mol. Na_2CO_3 (= 106,0 G. Thl.) 1 Mol. $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$ (= 286,0 G. Thl.) entspricht, so sind in Wirklichkeit an krystallisirtem kohlensaurem Natrium vorhanden:

106,0 G. Thl. Na_2CO_3 : 286,0 G. Thl. $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$ = 18,4 Proc. Na_2CO_3:
x Proc. $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$
x = 49,6 Proc. $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$.

Somit sind in dem untersuchten Salzgemenge gefunden worden:

50,0 Proc. saures kohlensaures Natrium,
49,6 „ Krystallsoda.

E. Die alkalimetrische Untersuchung neutraler Metallsalze.[1]

Die Lösungen neutraler Metallsalze, welche mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien unlösliche Niederschläge geben, lassen sich auf dem Wege der Sättigungsanalyse auf ihren Gehalt untersuchen. Man ermittelt mit Hilfe des Aräometers ihr specifisches Gewicht, hebt ein geeignetes Volumen der Lösung mit der Pipette ab, fügt einen genau gemessenen Ueberschuss $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd oder $^1/_{10}$ kohlensaures Natrium zu, filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein trockenes Filter ab und ermittelt, ohne

[1] Ausführliches über die Methode und die Vielgestaltigkeit ihrer Anwendung siehe bei Ruoss, Zeitschr. f. analyt. Chem., 35, 143.

auszuwaschen, in einem Theile des Filtrats das verbliebene freie Alkali durch Rücktitriren mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Aus der Differenz ergiebt sich diejenige Alkalimenge, welche zur Zerlegung des in dem verwendeten Theil der Lösung enthalten gewesenen Metallsalzes verbraucht worden war. Auf solche Weise kann man — das Vorhandensein eines bestimmten Neutralsalzes (Sulfat, Nitrat, Chlorid) vorausgesetzt — den Gehalt von Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Blei-, Zink-, Magnesiumlösungen u. a. m. sowohl an Metallsalz, wie auch an der demselben entsprechenden Base oder Säure, bestimmen. Es ergiebt sich dieser Gehalt unmittelbar in Procenten, je nachdem man das $^1/_{100}$ Normalgewicht des einen oder des anderen der gesuchten Bestandtheile an Substanz zur Untersuchung verwendet. So erfährt man z. B. den Gehalt einer Kupfervitriollauge bei Anwendung von

0,315 g.	Substanz	in	Procenten	Cu
0,375 „	„	„	„	CuO
0,400 „	„	„	„	SO_3
0,795 „	„	„	„	$CuSO_4$
1,245 „	„	„	„	$CuSO_4 + 5\,H_2O$.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Gehaltes von Chlormagnesiumlauge.

$$H = \frac{Mg''}{2} = \frac{MgCl_2}{2} = \frac{95{,}0}{2} = 47{,}5 \cdot \text{— } ^1/_{10}\text{ N. G. } 4{,}75\text{ g. } MgCl_2.$$

Man ermittelt das specifische Gewicht der Lauge, berechnet unter Zugrundelegung des $^1/_{100}$ Normalgewichtes des Chlormagnesiums das zur Untersuchung zu verwendende Volumen, hebt ein Vielfaches desselben mit der Pipette ab und bewirkt im Messkolben dessen Verdünnung auf 1 l. Einen angemessenen Theilbetrag der verdünnten Lösung versetzt man mit überschüssigem $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, filtrirt durch ein trockenes Filter und titrirt nach Zusatz von Methylorange einen Theil des Filtrats mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure.

Das specifische Gewicht der Chlormagnesiumlauge sei zu 1,202 gefunden worden, mithin wiegt 1 cc. derselben 1,202 g. Zur Untersuchung zu verwenden sind, dem $^1/_{100}$ Normalgewicht des Chlormagnesiums entsprechend, 0,475 g., das ist dem Volumen nach

$$1{,}202\text{ g.} : 1\text{ cc.} = 0{,}475\text{ g.} : x\text{ cc}$$
$$x = 0{,}395\text{ cc. Chlormagnesiumlauge.}$$

Man rundet diese Zahl auf 0,400 cc. ab, bringt aber nicht dieses kleine, sondern das hundertfache Volumen, also 40 cc. Clormagnesiumlauge zur Abmessung. Hierauf bewirkt man dessen Verdünnung auf 1 l., pipettirt 20 cc. der verdünnten Flüssigkeit in einen 200 cc. fassenden Messkolben, fügt ein zur Ausfällung der Magnesia mehr als ausreichendes Volumen, z. B. 50 cc., $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zu, füllt zur Marke auf, schüttelt gehörig um und filtrirt durch ein trockenes Filter. 100 cc. des Filtrats, entsprechend 10 cc. der verdünnten Chlormagnesiumlösung oder nahezu dem $^1/_{100}$ Normalgewicht der gesuchten Substanz, titrirt man hierauf nach Zusatz von Methylorange mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Subtrahirt man die verbrauchten Cubikcentimeter vom halben Volumen des angewendeten $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyds, so erfährt man, wieviel von Letzterem zur Zerlegung des Metallsalzes erforderlich gewesen war.

Angewendetes $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd	25,0 cc.
Verbrauchte $^1/_{10}$ Schwefelsäure	2,5 „
Zur Zersetzung des Chlormagnesiums erforderlich gew.	22,5 cc. $^1/_{10}$ *KOH*.

An Stelle der vom titrimetrischen System vorgeschriebenen 0,395 cc. hatte man aber 0,400 cc. Chlormagnesiumlauge zur Untersuchung verwendet; man hat deshalb noch eine Umrechnung nach folgender Proportion vorzunehmen:

$$0{,}400 : 22{,}5 = 0{,}395 : x$$
$$x = 22{,}2 \text{ cc. } ^1/_{10} \textit{ KOH.}$$

Die untersuchte Lauge hat sonach 22,2 Procent Chlormagnesium enthalten.

F. Die Bestimmung von gebundenem Ammoniak (Stickstoff, Salpetersäure) durch Austreibung.

Ammoniak, als flüchtiges Alkali, lässt sich aus seinen Verbindungen durch Erhitzung derselben mit einer stärkeren, nichtflüchtigen Base austreiben und in einem gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Schwefelsäure wieder auffangen. Durch Rücktitriren des verbliebenen Säureüberschusses mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd ergiebt sich die zur Bindung des Ammoniaks erforderlich gewesene Säuremenge und damit die Menge des Ammoniaks selbst. Auf solche Weise lässt sich der Gehalt der Ammoniumsalze oder deren Gemenge mit anderen Substanzen (z. B. der Ammoniak-Superphosphate) an Ammoniumsalz, Ammoniak oder (Ammoniak-)Stickstoff bestimmen.

In den vorerwähnten Fällen bedient man sich zur Ammoniakaustreibung des in Fig. 16 (S. 23) abgebildeten Apparates. Die abgewogene Substanz wird in festem Zustande oder in Gestalt möglichst concentrirter Lösung in den Zersetzungskolben gebracht, die Vorlage aber mit einer mehr als ausreichenden, genau ge-

messenen Menge $^1/_{10}$ Schwefelsäure beschickt. Nachdem der Apparat geschlossen ist, lässt man aus der aufgesetzten, mit Quetschbahn versehenen Pipette starke Kalilauge in das Zersetzungsgefäss fliessen, zuletzt dafür sorgend, dass die Pipettenspitze unter dem Flüssigkeitsspiegel mündet. Darauf erhitzt man den Kolbeninhalt zum schwachen Sieden, verbindet nach einiger Zeit die Vorlage mit einem Aspirator und saugt bei geöffnetem Quetschhahn und fortgesetztem Sieden andauernd einen Luftstrom durch den Apparat, um die Ueberführung des Ammoniaks in die Vorlage zu beschleunigen und zu vervollständigen. Sodann wird die Vorlage abgenommen, unter die Bürette gebracht und ihr Inhalt nach Zugabe von Methylorange mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd titrirt.

Der Stickstoffgehalt organischer Substanzen lässt sich durch Glühen derselben mit Natronkalk in Gestalt von Ammoniak austreiben oder durch andauerndes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in austreibbare Form überführen. Letztere von J. Kjeldahl herrührende, mehrfach modificirte Methode ist die neuerdings fast allgemein angewendete und kann zweckmässig folgendermaassen ausgeführt werden:

Die Erhitzung und ebenso auch die darauffolgende Destillation wird in einem und demselben Kolben aus strengflüssigem Kaliglase von 100 bis 250 cc. Inhalt vorgenommen. Dieser Kolben wird äusserlich bis zu reichlich der Hälfte seiner Höhe mit einem Beschlage aus 3 Theilen Chamotte und 1 Theil Thon versehen, welchen man mit verdünnter Wasserglaslösung im breiigen Zustande mit der Hand oder einem Pinsel etwa millimeterdick aufträgt und in gelinder Wärme trocknen lässt. Ein solcher Beschlag, der sich auf das Leichteste wieder wegwaschen lässt, bildet einen ausgezeichneten Schutz gegen das Springen der Kolben, so dass man letztere ohne alles Bedenken über freiem Feuer erhitzen kann. Die zu untersuchende Substanz muss in trockenem Zustande, also nicht etwa in Gestalt von wässeriger Lösung, verwendet werden; vorherige Zerkleinerung derselben ist zweckmässig, aber nicht unbedingt nothwendig. Die zur Zersetzung dienende Schwefelsäure sei chemisch rein und möglichst concentrirt, Zusatz von Schwefelsäure- oder Phosphorsäureanhydrid zu derselben ist in der Regel nicht nöthig. Sie muss gut verschlossen aufbewahrt werden, damit sie nicht Wasser oder Ammoniak anziehe. Die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure wird beträchtlich erhöht durch die Gegenwart geringer Mengen von Quecksilber- oder Kupferoxyd, oder auch durch

diejenige von wenig Platinchlorid. Die anfänglich vorgeschrieben gewesene Oxydation durch Zusatz von übermangansaurem Kalium hat man fast ganz wieder aufgegeben.

In der Regel wendet man nicht mehr als 0,5 g. Substanz zur Untersuchung an, führt dieselbe in den Erhitzungskolben über und giebt 0,1 g. Quecksilberoxyd und 10 cc. concentrirte Schwefelsäure zu. Von stickstoffarmen Substanzen, z. B. Steinkohle, verwendet man etwas mehr, etwa 0,7 g., und erhöht im gleichen Verhältniss den Schwefelsäurezusatz, während die Quecksilberoxydmenge die nämliche bleiben kann. Den Kolben stellt man schräg, verschliesst seine Mündung durch einen in der Mitte durch Aufblasen erweiterten Probircylinder und nimmt sodann unter einem Abzuge die Erhitzung über freier Flamme, nach Befinden unter Einschaltung von einem Stück Drahtnetz vor. Man steigert die Temperatur vorsichtig und allmählich und erhält sie dann stetig annähernd beim Siedepunkte der Schwefelsäure. Die anfangs sich schwärzende Masse nimmt nach und nach hellere Farbe an, und nach Ablauf von drei bis vier Stunden ist sie vollkommen farblos geworden. Man lässt jetzt erkalten, fügt 10 cc. Wasser zu, schwenkt um und schreitet zur Abdestillation des Ammoniaks, wobei man, wie folgt, verfährt:

Fig. 17.

Man stellt (Fig. 17) den Kolben vertical, giebt ein kleines Stück Zink zu und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen auf, dessen eine Durchbohrung ein bis auf den Boden des Gefässes reichendes, durch Quetschhahn verschliessbares Heberrohr trägt, während die andere eine mit Kugel versehene Abzugsröhre aufnimmt, welche letztere die Verbindung des Destillirkolbens mit der Vorlage vermittelt. Als solche kann man zweckmässig ein Volhard-H. Fresenius'sches Absorptionsgefäss von 10 bis 11 cm. Höhe und 6,5 bis 7 cm. Bodendurchmesser mit geräumigen Kugeln verwenden, dessen 2,5 cm. weite Halsöffnung durch einen einfach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist und welches man vorher mit einer ausreichenden, meist 25 bis 30 cc. betragenden Menge $^1/_{10}$ Normalsäure beschickt

hat. Die Austreibung des Ammoniaks erfolgt durch reine concentrirte Natronlauge von 30° B., von welcher man auf je 10 cc. Schwefelsäure etwa 60 cc. zuzusetzen hat. Man führt dieselbe mittelst des Heberrohrs und eines den Schluss des Apparates bildenden Aspirators langsam und unter Umschwenken in die saure Flüssigkeit ein und lässt zuletzt noch wenige Cubikcentimeter einer concentrirten Schwefelnatriumlösung zufliessen, deren Zweck es ist, das vorhandene Quecksilber in Sulfid umzuwandeln und so der Bildung einer Mercurammoniumverbindung entgegenzuwirken. Hierauf destillirt man das freigemachte Ammoniak durch Erhitzung der Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden ab und kann nach Verlauf einer halben Stunde die Destillation als beendet ansehen, namentlich wenn man zuletzt einige Zeit Luft durch die Flüssigkeit gesaugt hat. Die Vorlage wird dann abgenommen, wenig Methylorange zugegeben und der verbliebene Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurücktitrirt.

Der Stickstoffgehalt von salpetersauren Salzen und Cyanverbindungen lässt sich nach dem eben beschriebenen Verfahren zwar nicht ohne Weiteres, wohl aber dadurch in austreibbares Ammoniak überführen, dass man der zu erhitzenden Mischung eine geeignete organische Substanz in angemessener Quantität zusetzt. Als solche kann man Zucker, Benzoësäure oder am besten Phenolschwefelsäure — erhalten durch Auflösen von 50 g. Phenol in concentrirter Schwefelsäure zu 100 cc. Gesammtflüssigkeit — anwenden. Die gleichzeitig empfohlene Zugabe von Zinkstaub, welche die Ueberführung der anfänglich gebildeten Nitroverbindung in eine Amidoverbindung bezwecken soll, erscheint entbehrlich, zumal sie innerhalb der concentrirten Säure kaum die beabsichtigte Wirkung hervorzubringen vermag, im Uebrigen aber mancherlei Erschwernisse zur Folge hat. An Stelle des Quecksilberoxyds kann man einige Tropfen Platinchloridlösung mit 0,04 g. Platin im Cubikcentimeter zugeben.

Man verwendet zweckmässig nicht mehr als 0,2 g. Substanz und erhitzt diese in der beschriebenen Weise mit 2 cc. Phenolschwefelsäure und 6 cc. concentrirter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Zugabe von 0,1 g. Quecksilberoxyd oder statt dessen 5 Tropfen Platinchlorid, worauf man erkalten lässt und 10 cc. Wasser sowie ein Stückchen Zink zufügt. Die Austreibung des Ammoniaks bewirkt man hierauf in dem Fig. 17, S. 47 abgebildeten Apparate nach Zugabe von 40 cc. Natronlauge von 30° B. und erforderlichenfalls einer zur Ausfällung des Quecksilbers

ausreichenden Menge Schwefelnatrium auf dem Wege der Abdestillation.

Nicht anwendbar ist die Kjeldahl'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den der Pyridin- und Chinolingruppe angehörenden Verbindungen.

Praktische Uebungen.

a) Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes des schwefelsauren Ammoniaks.

$$H = (NH_4)' = NH_3 = 17{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 1{,}70\text{ g. } NH_3.$$

Von der gehörig zerriebenen und gemengten Durchschnittsprobe des Salzes werden 1,70 g. abgewogen, diese in Wasser gelöst, und die Lösung auf 250 cc. verdünnt. Man pipettirt hierauf, ohne zu filtriren, 25 cc. der gehörig durchgemischten Flüssigkeit entsprechend 0,17 g. des Salzes, in das Destillirkölbchen des Apparates Fig 16, S. 23, verbindet dieses mit der vorher mit 30 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure beschickten Vorlage, setzt die etwa 5 cc. Kalilauge von 10° B. enthaltende Pipette auf und verfährt, wie S. 46 beschrieben.

Beim Rücktitriren verbraucht: 6,8 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden: 30,0 — 6,8 = 23,2 Proc. Ammoniak.

b) Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Steinkohle.

$$H = (NH_4)' = N. = 14{,}0 \cdot -{}^1/_{10}\text{ N. G. } 1{,}40\text{ g. } N.$$

Von der gepulverten und gut gemengten Durchschnitsprobe der Kohle wägt man annähernd 0,7 g. in einem geschlossenen Wägegläschen genau ab, schüttet sie in den Zersetzungskolben des Apparates Fig. 17, S. 47 und wägt das Gläschen zurück. Sodann giebt man 0,1 g. Quecksilberoxyd, 12 cc. concentrirte Schwefelsäure und 9 g. gepulvertes schwefelsaures Kalium in den Kolben, verschliesst dessen Hals durch einen aufgeblasenen Probircylinder und erhitzt, wie S. 47 beschrieben, bis zum Farbloswerden der Mischung, worauf man nach aufeinanderfolgendem Zusatz von 10 cc. Wasser, 75 cc. Natronlauge von 30° B. und etwas concentrirter Schwefelnatriumlösung die Abdestillation des Ammoniaks vornehmen kann.

Angewendet: 0,7532 g. Steinkohle. Vorgelegt: 25,0 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Beim Rücktitriren verbraucht: 20,6 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Somit waren zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks erforderlich: 25,0—20,6= 4,6 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure, entsprechend 4,6 · 0,0014 = 0,00644 g. *N*. Gefunden: 0,85 Proc. Stickstoff.

c) Die Bestimmung des salpetersauren Natriums im Chilisalpeter.

$$H = (NH_4)' = NaNO_3 = 85{,}0 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 8{,}50 \text{ g. } NaNO_3.$$

Ungefähr 0,2 g. des gut gemengten, fein pulverisirten und im Luftbade bei 130° bis zu constantem Gewicht getrockneten Salpeters wägt man im geschlossenen Wägegläschen genau ab und erhitzt dieselben wie bei b mit 0,1 g. Quecksilberoxyd, 2 cc. Phenolschwefelsäure und 6 cc. concentrirter Schwefelsäure. Zur Austreibung des Ammoniaks genügen 40 cc. Natronlauge von 30° B. Zuzusetzen ist ausserdem etwas Schwefelnatrium und ein Stückchen Zink.

Angewendet: 0,1990 g. Chilisalpeter. Vorgelegt: 30,0 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure. Beim Rücktitriren verbraucht: 7,2 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Somit waren zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks erforderlich: 30,0 — 7,2 = 22,8 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure, entsprechend 22,8 · 0,0085 = 0,19380 g. $NaNO_3$. Gefunden: 97,38 Proc. salpetersaures Natrium.

G. Die Bestimmung gebundener Kohlensäure durch Austreibung.

Aehnlich dem gebundenen Ammoniak lässt sich auch die gebundene Kohlensäure aus ihren Salzen austreiben und durch Wiederauffangung in einer titrirten alkalischen Flüssigkeit zur Bestimmung bringen. Man bedient sich zur Zersetzung der Substanz am besten der verdünnten Schwefelsäure, weil diese nicht flüchtig ist, darf dann aber nicht versäumen, die Substanz in feingepulvertem Zustande anzuwenden.

Die Operation wird in dem Fig. 16, S. 23 abgebildeten Apparate vorgenommen. Nachdem die abgewogene Substanz in den Zersetzungskolben gebracht worden ist, beschickt man die Vorlage mit einem mehr als ausreichenden Volumen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, schliesst hierauf den Apparat, setzt auf das Zersetzungsgefäss die vorher mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gefüllte Pipette auf und bewirkt durch entsprechendes Oeffnen des Quetschhahnes allmählich und tropfenweise den Ausfluss der Säure. Sodann saugt man in der Kälte längere Zeit einen langsamen, vor-

her geregelten Luftstrom durch den Apparat und beginnt nun erst vorsichtig zu erwärmen. Selbstverständlich muss die Luft vorher durch Kalilauge gewaschen oder durch ein Kalirohr gegangen sein, damit sie frei von atmosphärischer Kohlensäure in den Apparat gelange. Nothwendig ist, dass die Ueberführung der Kohlensäure in die Vorlage recht langsam erfolge, auch kann man, um vollkommener Absorption sicher zu sein, an Stelle einer Vorlage deren zwei anwenden.

Nach beendeter Operation nimmt man die Vorlage ab und fügt zu ihrem Inhalte das gleiche Volumen $^1/_{10}$ Bariumchlorid, wodurch das gebildete kohlensaure Kalium in unlösliches kohlensaures Barium, das verbliebene Kaliumhydroxyd in gelöst bleibendes Bariumhydroxyd übergeht. Die Menge des letzteren ermittelt man dann nach Zusatz von Phenolphtaleïn durch Titriren mit $^1/_{10}$ Oxalsäure und erfährt so aus der Abnahme des ursprünglichen Wirkungswerthes der Absorptionsflüssigkeit das Gewicht der zur Bindung gelangten Kohlensäure.

Sollte das als Absorptionsmittel angewendete $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd während der Aufbewahrung etwas Kohlensäure angezogen haben, so muss man deren Menge durch Zusatz von $^1/_{10}$ Bariumchlorid und Titriren mit $^1/_{10}$ Oxalsäure bestimmen und vom erstgefundenen Betrage abziehen. Die Vornahme einer derartigen, nur wenige Minuten Zeit beanspruchenden Correction ist bei der Veränderlichkeit der Kalilauge sehr zu empfehlen.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des kohlensauren Calciums im Mergel.

$$H = \frac{Ca''}{2} = \frac{CaCO_3}{2} = \frac{100{,}0}{2} = 50{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 5{,}00\text{ g. } CaCO_3.$$

Man behandelt 0,50 g. des feingepulverten und bei 120° bis zu constantem Gewicht getrockneten Mergels in der vorbeschriebenen Weise mit etwa 10 cc. verdünnter Schwefelsäure und verwendet dabei unter Zugabe von etwas Phenolphtaleïn als Absorptionsflüssigkeit 30 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Nach beendeter Absorption fügt man 30 cc. $^1/_{10}$ Bariumchlorid zu und titirt mit $^1/_{10}$ Oxalsäure zurück. In gleicher Weise unterwirft man 30 cc. ursprünglichen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyds der Titrirung.

Nach erfolgter Kohlensäureabsorption zum Rücktitriren verbraucht: 8,1 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure. Gefunden: 30,0 — 8,1 = 21,9 Proc. kohlensaures Calcium.

30 cc. des ursprünglichen Kaliumhydroxyds erforderten nach dem Versetzen mit 30 cc. $^1/_{10}$ Bariumchlorid 29,6 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure. Differenz: 30,0 — 29,6 = 0,4 cc. Corrigirter Gehalt: 21,9 — 0,4 = 21,5 Proc. kohlensaures Calcium.

4. Die acidimetrischen Methoden.

A. Die Säuremessung im Allgemeinen.

Die Acidimetrie oder Säuremessung bedient sich der nämlichen Bestimmungsmethoden wie die Alkalimetrie, handhabt dieselben aber in entgegengesetzter Weise und benutzt demgemäss als Maassstab eine alkalische Flüssigkeit, zumeist $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gewöhnlich ist die Titrirung eine directe; es bleibt aber auch unbenommen, sich der Restmethode zu bedienen, d. h. die zu untersuchende Säure mit einem gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zu versetzen und die Grösse dieses Ueberschusses hinterher durch Rücktitriren mit $^1/_{10}$ Normalsäure zu ermitteln. Man pflegt den Gehalt der Säuren in Procenten Anhydrid oder Procenten Säure anzugeben.

Die acidimetrischen Methoden dienen ebensowohl zur Bestimmung freier Säuren, wie zur Untersuchung saurer Salze, soweit diese löslich sind und verändernd auf die als Indicatoren benutzten Farbstoffe einwirken.

B. Die Untersuchung fester, nichtflüchtiger Säuren und saurer Salze.

Bei festen, nichtflüchtigen Säuren (z. B. Oxalsäure, Weinsäure), sauren Salzen (z. B. Kleesalz, Bisulfat) oder säurehaltigen Neutralsalzen (z. B. Sulfat) ist die der Titrirung vorausgehende Gewichtsbestimmung, also auch die Abwägung nach dem titrimetrischen System, selbstredend mit keinerlei Schwierigkeit verbunden und es kann dieselbe bei unveränderlichen Substanzen auf offenem Uhrglase, bei hygroskopischen im geschlossenen Wägegläschen erfolgen. Wo immer möglich, bemisst man die abzuwägende Menge nach dem titrimetrischen System; handelt es sich, wie z. B. beim Sulfat der Sodafabriken, um die Untersuchung säurearmer Substanzen, so wendet man ein Multiplum derselben oder eine willkürlich gewählte grössere Quantität an. Die abgewogene Probe wird einfach in Wasser gelöst, die Lösung mit einem Indicator versetzt und hierauf der Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd unterworfen.

Handelt es sich um die Bestimmung des Säuregehaltes von Fetten, Oelen, Schmiermitteln u. dgl., so löst man diese in Aether, fügt das gleiche Volumen Alkohol zu und bewirkt sodann die Titrirung in gleicher Weise.

Praktische Uebungen.

Die Untersuchung von Bisulfat (Rückstand von der Salpetersäure-Darstellung).

$$H = NaHSO_4 = \frac{SO_3}{2} = \frac{80{,}0}{2} = 40{,}0 \cdot - \,{}^1/_{10}\text{ N. G. } 4{,}00\text{ g. } SO_3.$$

Den Gehalt des Bisulfats an saurem schwefelsaurem Natrium drückt man in Procenten „freier Schwefelsäure" (als SO_3 berechnet) aus. Die gewonnene Durchschnittsprobe wird, um Wasseranziehung zu vermeiden, rasch gepulvert und in einer Glasbüchse verschlossen. Hierauf bringt man 4,00 g. zur Abwägung, löst in 250 cc. Wasser und titrirt 25 cc. der Lösung (= 0,40 g. Substanz) nach Zusatz von Methylorange mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd.

Verbraucht: 28,8 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden: 28,8 Proc. SO_3.

C. Die Untersuchung tropfbarflüssiger, nichtflüchtiger oder wenig flüchtiger Säuren.

Tropfbarflüssige Säuren müssen, wenn es sich um die genaue Bestimmung ihres Gehaltes handelt, ebenfalls abgewogen werden, wobei es jedoch nicht möglich ist, die vom titrimetrischen System vorgeschriebene Menge genau einzuhalten. Sind dieselben, wie die Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, oder lassen sie, wie mässig concentrirte Salzsäure und Salpetersäure, bei dieser kein Gas abdunsten, so kann man, ohne Fehler fürchten zu müssen, einige Cubikcentimeter derselben in einem Wägegläschen zur Abwägung bringen, worauf man sie auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und nach dem Durchmischen einen Theil der Flüssigkeit mit der Pipette abhebt, um ihn der Titrirung zu unterwerfen.

Bei minder genauen Untersuchungen kann man die Wägung ersparen; es genügt dann, derartige Säuren mit Hilfe einer Pipette abzumessen, nachdem man ihr specifisches Gewicht durch das Aräometer ermittelt hatte. Dabei ist es aber nöthig, sich

eines richtigen Aräometers zu bedienen, die für die Aräometermessung vorgeschriebene Temperatur einzuhalten und der Säure, falls sie träger als Wasser fliessen sollte, genügende Zeit zum Abfluss aus der Pipette zu lassen. Auch wende man, um den durch die Consistenzverschiedenheit verursachten Fehler zu vermindern, kein zu kleines Säurevolumen an.

Die mit der Pipette abgehobene Säure lässt man in einen theilweise mit Wasser gefüllten Messkolben ausfliessen, füllt zur Marke auf, lässt erforderlichenfalls nach dem Durchmischen auf Zimmertemperatur abkühlen und unterwirft schliesslich einen abpipettirten Theil der Flüssigkeit der Titrirung.

Praktische Uebungen.

a) Die Bestimmung des Gehaltes der Schwefelsäure in Procenten SO_3.

$$H = \frac{H_2SO_4}{2} = \frac{SO_3}{2} = \frac{80{,}0}{2} = 40{,}0 \cdot — \,{}^1/_{10}\,\text{N. G. } 4{,}00 \text{ g. } SO_3.$$

Schwefelsäure wird, falls sie concentrirt ist, ihrer öligen Beschaffenheit halber besser abgewogen, als abgemessen. Man führt etwa 5 cc. derselben mittelst der Pipette in ein gewogenes Wägegläschen über, verschliesst dasselbe und bringt es sammt Inhalt zur Abwägung. Hierauf spült man die Säure mit Hilfe der Spritzflasche in einen etwas Wasser enthaltenden Literkolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, hebt einen Theil der verdünnten Flüssigkeit mit der Pipette ab, setzt Methylorange zu und titrirt mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd.

Es seien 9,2683 g. Schwefelsäure abgewogen und auf 1 l. verdünnt worden. 25 cc. der verdünnten Lösung sollen beim Titriren 42,5 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd erfordert haben. Hiernach betrug:

1) das Gewicht der zur Untersuchung verwendeten Substanz:

$$\frac{9{,}2683 \text{ g.} \cdot 25 \text{ cc.}}{1000 \text{ cc.}} = 0{,}2317 \text{ g.};$$

2) die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure (SO_3), da 1 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd = 0,004 g. SO_3:

$$42{,}5 \text{ cc.} \cdot 0{,}004 \text{ g.} = 0{,}1700 \text{ g.}$$

Somit gefunden:

$$0{,}2317 : 0{,}1700 = 100 : x$$
$$x = 73{,}3 \text{ Proc. } SO_3.$$

b) Die Bestimmung des Gehaltes der Chlorwasserstoffsäure.

$$H = HCl = 36{,}5 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 3{,}65\text{ g. } HCl.$$

Die Menge der zur Untersuchung zu verwendenden Salzsäure lässt sich mit annähernder Genauigkeit ermitteln, indem man zunächst mit Hilfe des Aräometers das specifische Gewicht der Säure bestimmt und sodann ein gewisses Volumen derselben mit der Pipette abhebt. Völlig richtige Ergebnisse erhält man nur durch directe Wägung. Die abgemessene oder abgewogene Säure lässt man in einen etwas Wasser enthaltenden Literkolben ausfliessen, verdünnt bis zur Marke und unterwirft einen Theil der verdünnten Lösung nach Zusatz von Methylorange der Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd.

Die zu untersuchende Salzsäure soll bei 15° 1,115 specifisches Gewicht gezeigt haben; es wiegt mithin ein Cubikcentimeter derselben 1,115 g.

Man hat sich nun zunächst zu vergegenwärtigen, welches Säurevolumen abzumessen sein würde, wenn man sich hinsichtlich der zur Untersuchung zu verwendenden Substanzmenge wenigstens annähernd an das titrimetrische System halten will, was unter allen Umständen empfehlenswerth ist. Soll die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd den Gehalt der Säure unmittelbar in Procenten ausdrücken, so hat man 0,365 g. Salzsäure von 1,115 specifischem Gewicht, das sind 0,327 cc., zur Titrirung anzuwenden. Statt dessen misst man etwa das hundertfache Volumen, also rund 30 cc., ab, verdünnt auf 1 l. und unterwirft den hundertsten Theil der Flüssigkeit, also 10 cc. = 0,300 cc. der ursprünglichen Säure, der Titrirung. Verbraucht: 20,9 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden:

$$0{,}300 : 0{,}327 = 20{,}9 : x$$
$$x = 22{,}8\text{ Proc. } HCl.$$

c) Die Bestimmung des Gehaltes der Salpetersäure in Procenten HNO_3.

$$H = HNO_3 = 63{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } = 6{,}30\text{ g. } HNO_3.$$

Die Untersuchung der Salpetersäure erfolgt genau nach der unter b, bei Chlorwasserstoff beschriebenen Weise.

Die Säure zeige am Aräometer 1,180 specifisches Gewicht. Es wiegt also ein Cubikcentimeter derselben 1,180 g. Nach dem titrimetrischen System würden für jede Titrirung 0,630 g., das sind 0,534 cc. Salpetersäure zur Untersuchung zu verwenden sein. Statt dessen misst man etwa das hundertfache Volumen, also rund 50 cc. ab, verdünnt auf 1 l. und unterwirft den hundertsten Theil der Flüssigkeit, also 10 cc., entsprechend

0,500 cc. der ursprünglichen Säure, der Titrirung. Verbraucht: 23,6 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden:

$$0{,}500 : 0{,}534 = 23{,}6 : x$$
$$x = 25{,}2 \text{ Proc. } HNO_3.$$

D. Die Untersuchung flüchtiger (rauchender) Säuren.

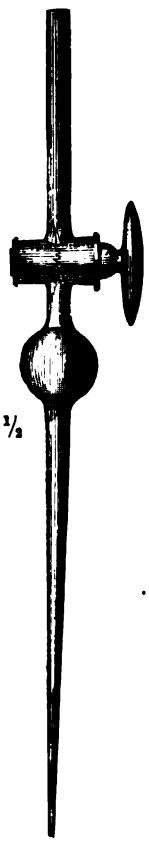
Hochconcentrirte, flüchtige und rauchende Säuren können nicht abgemessen, sondern müssen stets abgewogen werden, wobei man Vorsorge zu treffen hat, dass kein Verlust durch Verflüchtigung entstehe und die Wage keine Beschädigung erleide. Auch muss sich hinterher die Verdünnung der abgewogenen Säure gefahr- und verlustlos bewirken lassen, was nicht immer leicht ist. In einzelnen Fällen, z. B. beim Schwefelsäureanhydrid und bei stark rauchender Schwefelsäure, lässt sich die Verdünnung der eintretenden heftigen Reaction halber gar nicht ohne Weiteres mit Wasser vornehmen. An seiner Stelle verwendet man dann ein an Krystallwasser reiches Neutralsalz, am besten reines krystallisirtes Glaubersalz, welches, indem es unter Wärmebindung im Krystallwasser schmilzt, die Verdünnung ganz ruhig herbeiführt.

Schwefelsäureanhydrid wird im vorher verflüssigten Zustande am besten in einem gewogenen, dünnwandigen Glaskügelchen mit langem capillarem Rohransatz zur Aufsaugung gebracht. Man erhitzt die Glaskugel unter drehender Bewegung über der Lampenflamme, taucht das capillare Rohrende in das flüssige Anhydrid und schmilzt seine Oeffnung zu, sobald mit eingetretener Abkühlung die Aufsaugung der Säure stattgefunden hat. Nachdem man hierauf das Glaskügelchen äusserlich abgespült, getrocknet und sammt seinem Inhalte gewogen hat, überschichtet man es in einem Becherglase mit krystallisirtem Glaubersalz und zertrümmert es unter demselben mit dem Glasstabe. Sobald das anfänglich eintretende Zischen aufgehört hat, kann man Wasser zufügen und Salz und Säure in Lösung bringen.

Rauchende Säuren aller Art, also z. B. rauchende Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure u. a. m. lassen sich höchst bequem mit Hilfe der in Fig. 18 abgebildeten gläsernen Hahnröhre zur Abwägung bringen. Der Hahn muss gut eingeschliffen sein, weil er nicht gefettet werden darf; dicht unter demselben ist die Röhre zu einer Kugel von etwa 3 cc. Inhalt aufgeblasen, im Uebrigen aber ihrer ganzen Länge nach durch Ausziehen recht gleichmässig verjüngt worden, so dass sie zuletzt in eine Spitze

ausläuft. Will man mit Hilfe dieser Hahnröhre eine Säureprobe entnehmen, so taucht man ihre Spitze in das nach Erforderniss vorher durch Erwärmen verflüssigte Untersuchungsobject und saugt nach Einschaltung eines mit krystallisirter Soda gefüllten Saugrohrs so viel von der Flüssigkeit an, bis die kugelförmige Erweiterung sich etwa zur Hälfte gefüllt hat. Hierauf wird der Hahn geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so dass bei sanftem Aufklopfen ihr Inhalt vollständig nach dem Hahnschlüssel hin fliesst. Jetzt kann man die Säuberung der Spitze durch äusserliches sorgfältiges Abwischen mit Filtrirpapier vornehmen und die Röhre in horizontaler Lage wägen. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten.

Fig. 18.



1/2

Um die Röhre zu entleeren und ihren Inhalt zu verdünnen, versieht man ihr kurzes Ende mit Schlauchstück und Schraubenquetschhahn und stellt sie sodann mit der Spitze nach unten in ein grösseres Becherglas, auf dessen Boden sich je nach Erforderniss Wasser oder krystallisirtes, chemisch reines Glaubersalz befindet. Dann öffnet man zunächst den Glashahn vollständig und bewirkt, wenn dies geschehen, den langsamen Ausfluss der Säure durch vorsichtiges Lüften des Schraubenquetschhahns. Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einige Tropfen Wasser, lockert darauf den Hahnschlüssel ein wenig, lässt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Die erhaltene Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette abgehobener Theil derselben der Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd unterworfen. Um möglichst genau ablesen zu können, versieht man die Bürette mit Schwimmer, auch empfiehlt es sich, mehrere Titrirungen vorzunehmen und den erhaltenen Mittelwerth in die darauffolgende Rechnung einzusetzen.

An Stelle der vorstehend beschriebenen Hahnröhre lässt sich in vielen Fällen mit Vortheil die von G. Lunge und H. Rey[1] construirte Kugelhahnpipette verwenden.

---

[1] G. Lunge und H. Rey, Zeitschr. f. angewandte Chemie, 1891, S. 165.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Gehaltes der rauchenden Schwefelsäure.

$$H = \frac{H_2SO_4}{2} = \frac{SO_3}{2} = \frac{80{,}0}{2} = 40{,}0 - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 4{,}00\text{ g. } SO_3.$$

Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist je nach ihrer Concentration entweder tropfbarflüssig (Oleum, Vitriolöl) oder fest (Pyroschwefelsäure, Anhydrid). Bei der flüssigen Säure, welche meist in Steinkruken zum Versandt kommt, kann die Probenahme ohne Weiteres erfolgen, feste oder theilweise erstarrte Säuren müssen vorher längere Zeit gelinde erwärmt werden, bis sie vollkommen geschmolzen sind. Als Aufbewahrungs- und Transportgefässe für derartige Säuren dienen cylindrische Dosen aus Weissblech, deren Füll- und Ausgussöffnung mit einer kleinen aufgelötheten Weissblechscheibe hermetisch verschlossen ist. Unter Anwendung eines heissen Löthkolbens wird zunächst diese Scheibe entfernt, worauf man sie wieder lose auflegt oder durch ein Uhrglas ersetzt und nun die Erwärmung der Blechdose auf einem Sandbade oder in einem geeigneten geheizten Raum vornimmt. Andauernde Erwärmung des Gefässes auf etwa 40° wird in den meisten Fällen ausreichen. Ist die Säure einmal geschmolzen, so hält sie sich lange flüssig; man kann sie dann durch Umrühren gehörig mischen und mit Hilfe der oben genannten Hahnröhre eine Probe absaugen, ohne dass man deren verfrühte Erstarrung zu befürchten hätte. Selbstverständlich wird man nicht unnütz zögern; sowie die Wägung vorgenommen ist, lässt man die Säure langsam in krystallisirtes Glaubersalz ausfliessen und nimmt dann die Lösung, Verdünnung und Titrirung in beschriebener Weise vor. In Rücksicht darauf, dass rauchende Schwefelsäure nicht selten einen Gehalt an schwefliger Säure besitzt, muss man hierbei als Indicator Methylorange verwenden. Ist dieser Gehalt ein beträchtlicher, so muss er jodometrisch bestimmt und von der gefundenen Gesammtsäure in Abzug gebracht werden.[1]

In der Hahnröhre abgewogen 2,8220 g. rauchende Schwefelsäure. Nach dem Ausfliessenlassen in krystallisirtes Glaubersalz in Wasser gelöst, auf 500 cc. verdünnt und von der Lösung je 25 cc. zur Titrirung verwendet. Im Mittel verbraucht: 31,39 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd.

[1] Vergl. hierüber: G. Lunge, Zeitschr. f. angewandte Chemie, 1895, S. 221.

Hiernach betrug

1) das Gewicht der zur Untersuchung verwendeten Substanz:

$$\frac{2{,}8220 \text{ g.} \cdot 25 \text{ cc.}}{500 \text{ cc.}} = 0{,}1411 \text{ g.};$$

2) die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure (SO_3), da 1 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd = 0,004 g. SO_3:

$$31{,}39 \text{ cc.} \cdot 0{,}004 \text{ g.} = 0{,}12556 \text{ g.}$$

Somit gefunden:

$$0{,}1411 : 0{,}12556 = 100 : x$$
$$x = 88{,}98 \text{ Proc. } SO_3.$$

Um nun zu ermitteln, welchem Gehalte an Schwefelsäure (H_2SO_4) und an (abdestillirbarem) Schwefelsäureanhydrid dies entspricht, hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Verbindung H_2SO_4 als aus 81,548 Proc. SO_3 und 18,452 Proc. H_2O bestehend angesehen werden kann. Bezeichnet man mit

G den durch Titriren gefundenen Gesammtgehalt an SO_3 (in Gestalt von H_2SO_4 und SO_3 zugegen),

S den Gehalt an Schwefelsäure (H_2SO_4),

A den Gehalt an (abdestillirbarem) Anhydrid (SO_3),

so ist

$$S = \frac{(100 - G) \cdot 100}{18{,}452},$$

$$A = 100 - S.$$

Im oben aufgeführten Beispiel war

$G = 88{,}98$ Proc. SO_3 (vorhanden als $H_2SO_4 + SO_3$),

daraus ergiebt sich

$$S = \frac{(100 - 88{,}98) \cdot 100}{18{,}452} = 59{,}72 \text{ Proc. } H_2SO_4,$$

$$A = 100 - 59{,}72 = 40{,}29 \text{ Proc. } SO_3.$$

(Vgl. auch Anhang Tab. 7.)

5. Die Darstellung der Maassflüssigkeiten.

A. Allgemeines.

Die Darstellung von Normallösungen jeder Art erfordert grosse Sorgfalt. Man bediene sich bei derselben reiner Reagentien, verwende richtige Messgefässe und achte auf thunlichste Innehaltung der vorgeschriebenen Temperatur von 15° C. Ist man der Reinheit oder doch des Gehaltes der Titersubstanz sicher, so bringt man von derselben einfach eine ihrem Normalgewichte entsprechende Menge zur Abwägung, führt sie in Lösung über und verdünnt diese auf einen Liter; hat man es dagegen, wie das häufig der Fall, mit Titersubstanzen von nicht unbedingt

sicherer Zusammensetzung oder von veränderlicher Beschaffenheit zu thun, so wägt man eine dem Normalgewicht annähernd entsprechende, dieses jedoch etwas überschreitende Menge davon ab, giebt also der Lösung anfänglich eine etwas zu grosse Concentration; hierauf stellt man in unten beschriebener Weise durch Titrirung ihren Wirkungswerth genau fest und berechnet aus diesem die Wassermenge, welche einem bekannten Volumen der Flüssigkeit noch zugesetzt werden muss, um sie auf normale Stärke zu bringen. Nach vorgenommener Verdünnung überzeugt man sich durch nochmalige Titrirung vom richtigen Stande der nun fertigen Normallösung. Hatte man sorgfältig gearbeitet, so wird sich nicht die geringste Abweichung zeigen; sollte sich wider Erwarten dennoch eine solche herausstellen, so thut man am besten, die Flüssigkeit wegzuwerfen und die ganze Arbeit zu wiederholen. Jedenfalls ist die willkürliche Abänderung des Concentrationsgrades, z. B. das schätzungsweise Hinzufügen einiger Tropfen Wasser zu einer nicht genau stimmenden Normallösung, durchaus unzulässig.

Die vorstehend erwähnte titrimetrische Ermittelung des Wirkungswerthes einer Normallösung kann unter Anwendung einer zweiten, bereits vorräthigen, zuverlässig richtig stehenden Maassflüssigkeit erfolgen. Weit besser aber ist es, sich hierbei der sogenannten Urprüfung zu bedienen, welche darin besteht, dass man eine geeignete feste Substanz von absoluter Reinheit auf das Genaueste zur Abwägung bringt und sie hierauf mit der zu prüfenden Maassflüssigkeit in chemische Wechselwirkung setzt. Um das erforderliche Flüssigkeitsvolumen möglichst scharf messen zu können, versieht man die Bürette mit Schwimmer, auch begnügt man sich nicht mit einer einzigen Titrirung, sondern nimmt deren mehrere vor, so dass auf solche Weise ein wirklich richtiger Mittelwerth erlangt wird.

In weitaus den meisten Fällen giebt man den Maassflüssigkeiten zehntelnormale Stärke. Bei der Darstellung pflegt man zweckmässig gleich ein grösseres Volumen, beispielsweise 5 bis 10 l., in Arbeit zu nehmen, da dessen Richtigstellung nicht mehr Mühe verursacht, als diejenige eines einzigen Liters.

B. Die Darstellung der Maassflüssigkeiten für die Sättigungs- oder Neutralisationsanalyse.

Die Maassflüssigkeiten für die Sättigungs- oder Neutralisationsanalyse besitzen durchweg zehntelnormale Stärke. Ihre Dar-

stellung beginnt mit derjenigen einer zehntelnormalen Lösung von Kaliumhydroxyd, auf deren Richtigstellung ganz besondere Sorgfalt zu verwenden ist. Befindet man sich einmal im Besitze dieser, so ist es leicht, gleichwerthige saure und mit deren Hilfe wieder andere alkalische Maassflüssigkeiten anzufertigen. Da nun aber das Kaliumhydroxyd eine sehr veränderliche Substanz ist und deshalb nicht wohl in der dem titrimetrischen System entsprechenden Menge abgewogen werden kann, so giebt man seiner Lösung zunächst etwas zu hohe Concentration, unterwirft sie hierauf der Urprüfung und fügt dann erst die zur Richtigstellung erforderliche Menge Wasser zu.

Zur Urprüfung der alkalischen Normalflüssigkeit dient absolut reine Oxalsäure. Diese ist im Handel nicht zu haben und lässt sich auch nicht durch Umkrystallisation des käuflichen, als chemisch rein bezeichneten Präparates aus Wasser erhalten, man mag diese noch so oft vornehmen. W. Hampe hat deshalb empfohlen, die Oxalsäure nach vorheriger Entwässerung der Sublimation zu unterwerfen, wobei die hartnäckig anhaftenden Kalium- und Calciumsalze als nichtflüchtig zurückbleiben. Aber so zweckmässig diese Methode auf den ersten Blick erscheint, so liefert sie doch recht geringe Ausbeute und ausserdem lässt sie den Zweifel darüber offen, ob bei der Sublimation nicht eine theilweise Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung brenzlicher Producte eintritt, wofür Anzeichen vorhanden sind.

Auch auf dem Wege der Umkrystallisation gelingt die Darstellung einer Oxalsäure von höchster Reinheit, wenn man dabei als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern Salzsäure anwendet. Die vorhandenen oxalsauren Salze gehen dann in Chloride über, welche als leichtlöslich in der Mutterlauge verbleiben. Es empfiehlt sich, die Umkrystallisation in nicht zu kleinem Maassstabe vorzunehmen, etwa in folgender Weise:

Man löst $^1/_2$ kg. gewöhnliche käufliche Oxalsäure im gleichen Gewichte siedender Salzsäure von 1,07 spec. Gew., stellt sodann die Porzellanschale, in welcher die Lösung vorgenommen wurde, in Eiswasser und überlässt ihren Inhalt unter stetigem Umrühren der Erkaltung. Das erhaltene feine Krystallmehl bringt man auf einen Glastrichter und lässt es auf einer lockeren Unterlage von Glaswolle vollkommen abtropfen, worauf man es durch wiederholte kleine Aufgüsse von Salzsäure deckt. Sodann löst man es aufs Neue in siedender reiner Salzsäure, kühlt abermals unter

fortgesetztem Umrühren ab, deckt das Krystallmehl nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser und bewirkt nun zum dritten mal seine Auflösung, diesmal jedoch unter Anwendung einer eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Auch jetzt wird wieder bis zum Erkalten umgerührt, das abgetropfte und gedeckte Krystallmehl aber noch zwei- bis dreimal der nämlichen Behandlung unterworfen. Sämmtliche Mutterlaugen und Waschwässer vereinigt man, concentrirt sie durch Abdampfen und gewinnt auf solche Weise die darin enthaltene Oxalsäure, deren Menge übrigens keine beträchtliche ist, zurück, um sie einer späteren Verarbeitung zuzugeben.

Die auf solche Weise gereinigte Oxalsäure bildet, nachdem man sie in einem kühlen Raume auf einer wiederholt gewechselten Unterlage von Filtrirpapier der freiwilligen Trocknung überlassen hatte, ein zartes, schimmerndes Krystallpulver. Dasselbe giebt mit Silberlösung keine Reaction auf Chlor und hinterlässt, wenn man 10 bis 20 g. davon in einem Platintiegel langsam verflüchtigt, keine Spur von Rückstand, ein Beweis für seine vollkommene Reinheit. Trotzdem lässt es sich nicht ohne Weiteres zu Zwecken der Urprüfung verwenden, weil die Kryställchen ungeachtet ihrer Kleinheit nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen sind und ihr Wassergehalt den theoretischen deshalb um einige Zehntelprocente übersteigt. Man ist somit, was schon von O. L. Erdmann empfohlen, von Fr. Mohr aber bestritten worden ist, genöthigt, die Oxalsäure vor der Anwendung zu entwässern, so dass die Verbindung $H_2C_2O_4 + 2H_2O$ in $H_2C_2O_4$ übergeht. Im Exsiccator nimmt die vollständige Entwässerung mehrere Wochen Zeit in Anspruch, im Wasserbade erfolgt sie zwar schnell, aber unter bemerkenswerther Mitverflüchtigung von Oxalsäure, es ist daher am besten, die Trocknung bei etwa 60° vorzunehmen, sie aber mindestens 5 bis 6 Stunden lang fortzusetzen. Die entwässerte Oxalsäure bewahrt man in dichtschliessenden Glasgefässen auf; soll sie zur Titerstellung der alkalischen Zehntel-Normalflüssigkeit verwendet werden, so beschickt man mehrere Wägegläschen mit einer angemessenen, etwa 0,2 g. betragenden Menge derselben, trocknet nochmals mehrere Stunden lang bei 60 bis 80° im Luftbade, lässt verschlossen erkalten und nimmt nun erst die genaue Wägung vor.

Die unter Anwendung von reiner Oxalsäure richtig gestellte zehntelnormale Lösung von Kaliumhydroxyd dient ihrerseits wieder als Maassstab bei der Bereitung saurer Maassflüssig-

keiten. Als solche wendet man zumeist Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in gewissen Fällen auch Oxalsäure von zehntelnormaler Stärke an. Chlorwasserstoffsäure wird der Schwefelsäure um deshalb vielfach als Normalsäure vorgezogen, weil man mit derselben die verschiedensten Basen messen kann, ohne die Bildung unlöslicher Salze befürchten zu müssen, und weil die Controlirung ihres Gehaltes durch Ausfällung mit salpetersaurem Silber auf gewichts- wie auf maassanalytischem Wege leicht möglich ist, während die Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbarium durchaus keine zuverlässigen Resultate giebt. Soweit die zur Darstellung dieser Lösungen erforderlichen Säuren tropfbarflüssig sind, pflegt man von ihnen die dem Zehntel-Normalgewicht entsprechende Menge nicht abzuwägen, sondern annähernd mit der Pipette abzumessen, nachdem man vorher mittelst des Aräometers das specifische Gewicht der Säure ermittelt und aus diesem ihren Inhalt erfahren hatte. (S. Anhang.) Auch hier giebt man der Lösung zunächst eine etwas zu grosse Concentration, ermittelt hierauf durch wiederholte Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd ihren Wirkungswerth auf das Sorgfältigste und nimmt dann erst durch weitere Verdünnung des verbliebenen, genau bekannten Volumens mit der aus dem Ergebniss der Titrirung berechneten Wassermenge die Richtigstellung vor. Die hierauf folgende Controle des Wirkungswerthes muss unbedingt vollständige Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Befund ergeben. Im anderen Falle liegt ein Beobachtungs- oder Operationsfehler vor, der sich nicht mehr beseitigen lässt. Es bleibt dann nichts Anderes übrig, als die Flüssigkeit erbarmungslos wegzuwerfen und zur Neuanfertigung derselben zu verschreiten.

Bei der Darstellung von Normallösungen hat man wohl darauf zu achten, dass kein Tropfen der Flüssigkeit verloren geht, solange die Richtigstellung nicht beendet ist, dass aber ebensowenig eine unbekannte Wassermenge hinzukommt. Die anfängliche Verdünnung bewirkt man in einem Literkolben, indem man dessen Flüssigkeitsinhalt so lange Wasser zugiebt, bis die Marke eben erreicht ist. Hierauf giesst man die Lösung in ein trockenes Becherglas, mischt sie durch Umrühren mit einer Pipette gehörig durch, hebt mit letzterer einen Theil, z. B. 20 cc., ab und spült damit den Literkolben aus, ein Verfahren, welches man zweckmässig wiederholt. Literkolben, Becherglas und Pipette gehören nun untrennbar zusammen, und es ist gleichgültig, ob ersterem ein Theil der Flüssig-

keit anhaftet und letztere mit einem anderen Theile derselben benetzt ist, wenn diese nur genau den Verdünnungsgrad der im Becherglase befindlichen Hauptlösung besitzt, also eine ganz gleichmässige Mischung stattgefunden hat. Mit der nämlichen Pipette entnimmt man der Flüssigkeit auch die zur Feststellung des Titers erforderlichen Theilbeträge, notirt dieselben jedoch und bringt ihr Volumen von dem von Anfang an bekannten Volumen der zu corrigirenden Lösung, welches im vorliegenden Falle 1 l. betragen würde, in Abzug. Auf den so erhaltenen, genau bekannten Restbetrag berechnet man nach erfolgter Titrirung die sich aus dieser ergebende, behufs Richtigstellung der Flüssigkeit noch zuzusetzende Wassermenge, fügt dieselbe unter Anwendung einer in $^1/_{10}$ cc. getheilten Messpipette zu, rührt mit der im Glase verbliebenen Vollpipette gehörig um und pipettirt schliesslich wiederholt einen Theil der Flüssigkeit in den Literkolben zurück, um diesen damit auszuspülen und eine ganz gleichmässige Mischung der nun fertigen Lösung herbeizuführen.

Die Urprüfung saurer Normalflüssigkeiten ist, wenn deren Darstellung unter Anwendung einer richtig stehenden Kalilauge erfolgt war, entbehrlich. Will man sie trotzdem vornehmen, so bedient man sich dazu des reinen kohlensauren Natriums, von welchem man in solchem Falle eine angemessene Quantität, etwa 0,2 g., nach vorherigem Glühen im Platintiegel zur genauen Abwägung bringt und dieselbe in wenig Wasser löst, worauf man die Lösung unter Zusatz von Methylorange mit der zu prüfenden Säure der Titrirung unterwirft. Selbstverständlich ist auf die Reindarstellung des für diesen Zweck verwendeten kohlensauren Natriums die grösste Sorgfalt zu verwenden. Man führt das als „chemisch rein" bezeichnete Präparat des Handels in kaltgesättigte wässrige Lösung über, filtrirt diese und sättigt sie mit Kohlensäuregas, welches erst durch saures kohlensaures Natrium, dann durch Wasser gewaschen worden war. Das als feinpulveriger Niederschlag zur Abscheidung gelangende Natriumhydrocarbonat bringt man auf ein Filter und deckt es wiederholt mit wenig kaltem Wasser, worauf man es trocknet und schliesslich langsam bis zum gelinden Glühen erhitzt.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass man, einmal im Besitz einer alkalischen und einer sauren Maassflüssigkeit von richtiggestelltem Titer, mit deren Hilfe leicht im Stande ist, eine jede andere zu Zwecken der Sättigungsanalyse dienende Normallösung darzustellen.

Praktische Uebungen.

a) Die Darstellung von $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd.

$H = K' = KOH = 56{,}0 \cdot - \,^1/_{10}$ N. G. 5,60 g. *KOH.*

Reinstes Aetzkali des Handels *(Kalium hydric. fus. alc. dep.)* zerreibt man in einem warmen Porzellanmörser zu feinem Pulver, wägt davon ganz annähernd 8 g. auf offenem Uhrglase ab, bringt dasselbe in ein hohes, mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Präparatenglas von 150 bis 200 cc. Inhalt, übergiesst es mit 60 bis 70 cc. absolutem Alkohol und lässt Beides unter häufigem Umschwenken etwa 24 Stunden lang stehen. Das Kaliumhydroxyd löst sich auf, während vorhandenes kohlensaures Kalium ungelöst zurückbleibt.

Auf einen durch eingeriebenen Glasstopfen verschliessbaren Literkolben setzt man hierauf einen Glastrichter auf und schliesst dessen Hals durch ein mässig dichtes Filter aus Glaswolle. Nachdem dieses mit Alkohol durchfeuchtet worden ist, giesst man die durch Stehen geklärte alkoholische Aetzkalilösung auf und bedeckt sodann den Trichter mit einer Glasplatte. Nach dem Durchtropfen der Flüssigkeit spült man das Glasgefäss mit wenig Alkohol nach und bringt denselben ebenfalls auf den Trichter, unterlässt aber weiteres Auswaschen.

Die erhaltene, klare und kohlensäurefreie alkoholische Aetzkalilösung verdünnt man nun mit Wasser auf 1 l., setzt den Glasstopfen auf die Messflasche und schüttelt gehörig um. Sodann giesst man 100 cc. der Lösung unter Vermeidung allen Verlustes in einen diesem Volumen entsprechenden Messkolben ab; es dienen dieselben zur Ermittelung des Titers der Kalilauge, während, wenn diese erfolgt ist, die übrigen 900 cc. der Richtigstellung unterworfen, einstweilen aber verschlossen bei Seite gestellt werden.

Zur Titerbestimmung benutzt man reine entwässerte Oxalsäure, die man vorher in der Quantität von je etwa 0,2 g. in gewogene Wägegläschen gebracht, in diesen mehrere Stunden lang bei 80° getrocknet und darauf genau gewogen hatte. Selbstverständlich müssen die Wägegläschen während des Trocknens geöffnet, während des Erkaltens und Wägens aber geschlossen werden. Die gewogene Oxalsäure löst man in wenig Wasser und spült die Lösung mit Hilfe der Spritzflasche in ein Becherglas. Aus dem Zehntel-Normalgewichte der Oxalsäure ($H = \frac{H_2C_2O_4}{2} =$ 45,0; $^1/_{10}$ N. G. = 4,50 g. $H_2C_2O_4$, entsprechend 1000 cc. $^1/_{10}$ *KOH*)

berechnet man das Volumen $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, welches jede der abgewogenen Portionen Oxalsäure zur Neutralisation erfordern würde, auf zwei Decimalen, und schreitet hierauf zur Titrirung. Zu dem Ende füllt man eine in $^1/_{10}$ cc. getheilte, mit Schwimmer versehene Bürette mit einem Theil der abgegossenen Kalilauge und ermittelt unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator auf das Sorgfältigste das Volumen, welches von dieser zur Neutralisation der in Anwendung gebrachten Oxalsäure erforderlich ist.

Da die Kalilauge noch zu concentrirt war, so ist das verbrauchte Volumen geringer, als das berechnete. Die Differenz entspricht dem Volumen Wasser, welches man ersterem zuzusetzen hat, damit die Flüssigkeit gerade zehntelnormal werde, und nun ergiebt eine Proportionsrechnung die Wassermenge, die zur Verdünnung der zurückgestellten 900 cc. Kalilauge erforderlich ist.

Das berechnete Wasservolumen misst man unter Anwendung von Voll- und Messpipetten genau ab, lässt es zu der im Literkolben verbliebenen Kalilauge fliessen und schüttelt um.

Man hat jetzt nur noch die Urprüfung vorzunehmen, indem man eine trockene Bürette mit der corrigirten Lösung füllt und den Wirkungswerth der letzteren durch Titriren einer weiteren Quantität reiner, getrockneter Oxalsäure feststellt. Der Befund wird sich, was bei richtigem Arbeiten immer der Fall ist, genau mit der Rechnung decken.

Zur Feststellung des Titers der uncorrigirten Kalilauge wurden verwendet:

a) 0,2041 g. $H_2H_2O_4$
b) 0,1822 „ „

Diese würden von wirklich richtig stehendem $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd erfordert haben:

a) 45,35 cc.
b) 40,57 „

42,92 cc. im Mittel.

Dagegen wurden von der uncorrigirten Kalilauge verbraucht:

a) 42,22 cc.
b) 37,66 „

39,94 cc. im Mittel.

Auf je 39,94 cc. der fraglichen Kalilauge sind somit, wenn diese zehntelnormal werden soll, noch 42,92 — 39,94 = 2,98 cc. Wasser zuzugeben; demnach entfallen auf das verbliebene Volumen von 900 cc.

$$39{,}94 : 2{,}98 = 900\ x$$
$$x = 67{,}15 \text{ cc. Wasser.}$$

Nach vorgenommener Verdünnung ergab die Urprüfung:

Angewendet:	Berechnet:	Gefunden:
a) 0,1602 g. $H_2C_2O_4$	35,60 cc. $^1/_{10}$ KOH	35,60 cc. $^1/_{10}$ KOH
b) 0,1266 „ „	28,13 „ „ „	28,15 „ „ „
Mittel:	31,86 cc. $^1/_{10}$ KOH	31,87 cc $^1/_{10}$ KOH

Der gefundene Wirkungswerth betrug somit 99,97 Proc. des theoretischen, was als genügende Richtigstellung angesehen werden kann.

b) Die Darstellung von $^1/_{10}$ Ammoniak.

$H = (NH_4)' = NH_3 = 17{,}0 \cdot - {}^1/_{10}$ N. G. 1,70 g. NH_3.

Ammoniak ist nicht allein leicht kohlensäurefrei darzustellen, es zeigt im verdünnten Zustande auch verhältnissmässig wenig Neigung, Kohlensäure anzuziehen. Trotzdem wird es als alkalische Maassflüssigkeit weniger angewendet, als das nichtflüchtige und auf Indicatoren scharf reagirende Kaliumhydroxyd.

Um zunächst kohlensäurefreies Ammoniak zu erlangen versetzt man reinen, käuflichen Ammoniakliquor mit etwas Kalkmilch, bringt das Gemisch in eine Retorte, beschickt die Vorlage mit etwa dem nämlichen Volumen Wasser und erhitzt den Retorteninhalt so lange zu gelindem Sieden, bis annähernd die Hälfte desselben überdestillirt ist. Sodann ermittelt man unter Anwendung eines Aräometers das specifische Gewicht des Destillates, erfährt aus der im Anhange gegebenen Tabelle 8 annähernd den demselben entsprechenden Ammoniakgehalt und berechnet aus diesen Daten das Volumen Ammoniakflüssigkeit, welches für die Darstellung von je 1 l. $^1/_{10}$ Ammoniak zu verwenden sein würde. Einen etwas grösseren, nach oben abgerundeten Betrag desselben führt man (erforderlichenfalls unter Einschaltung eines mit saurem schwefelsaurem Kalium gefüllten Saugrohrs) mit Hilfe der Pipette in einen bereits etwas Wasser enthaltenden Literkolben über, verdünnt bis zur Marke und bestimmt durch Titriren mit einer richtig stehenden Normalsäure den Wirkungswerth der Flüssigkeit. Aus der Differenz berechnet man die dem verbliebenen Volumen noch zuzusetzende Wassermenge, nimmt hierauf die Verdünnung vor und überzeugt sich durch nochmaliges Titriren von dem nunmehr richtigen Stande des Concentrationsgrades.

Das angewendete Ammoniak zeigte 0,980 specifisches Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 4,80 Proc. NH_3. In 1 cc. der Ammoniakflüssigkeit waren somit, da derselbe 0,980 g. wog,

$$100 : 4{,}80 = 0{,}980 : x$$
$$x = 0{,}04704 \text{ g. } HN_3$$

enthalten. Da ferner das $^1/_{10}$ Normalgewicht des Ammoniaks 1,70 beträgt, so wären je

$$0{,}04704 \text{ g.} : 1 \text{ cc.} = 1{,}70 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$
$$x = 36{,}14 \text{ cc.}$$

der fraglichen Ammoniakflüssigkeit zu einem Liter zu verdünnen gewesen. Statt dessen verwendete man rund 40 cc., nahm die Verdünnung vor und bewirkte die Titrirung mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange (nicht Phenolphtaleïn) als Indicator. Es forderten:

10 cc.	verdünntes	Ammoniak	11,07 cc. $^1/_{10}$ H_2SO_4
10 „	„	„	11,07 „ „ „
25 „	„	„	27,67 „ „ „
25 „	„	„	27,65 „ „ „
70 cc.	verdünntes	Ammoniak	77,46 cc. $^1/_{10}$ H_2SO_4;

folglich waren auf 70 cc. der richtig zu stellenden Ammoniaklösung 77,46 — 70,00 = 7,46 cc. Wasser, oder auf das noch vorhandene Flüssigkeitsvolumen im Betrage von 1000 — 70 = 930 cc.

$$70 : 7{,}46 = 930 : x$$
$$x = 99{,}10 \text{ cc. Wasser}$$

zuzusetzen.

c. Die Darstellung von $^1/_{10}$ kohlensaurem Natrium.

$$H = Na' = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}0 \cdot — \,^1/_{10} \text{ N. G. } 5{,}30 \text{ g. } Na_2CO_3.$$

Man erhitzt chemisch reines kohlensaures Natrium des Handels *(Natrium carbonic. puriss. sice.)* in einem Platintiegel einige Zeit zum gelinden Glühen, bringt annähernd 5,5 g. davon auf offenem Uhrglase zur Abwägung, löst es in Wasser und verdünnt die Lösung auf 1 l. Den Wirkungswerth der Lösung kann man durch directes Titriren derselben mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator feststellen und aus dem Ergebniss die noch zuzusetzende Wassermenge berechnen; besser jedoch ist es, einen gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Schwefelsäure zuzusetzen und denselben nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Erhitzen bis zum Sieden mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurückzutitriren, wobei man ebensowohl Methylorange, wie Phenolphtaleïn als Indicator benutzen kann.

Verfügt man über absolut reines kohlensaures Natrium, so bringt man eine dem $^1/_{10}$ Normalgewichte der Verbindung annähernd entsprechende, dieses jedoch etwas überschreitende Menge desselben im Platintiegel zur Abwägung, erhitzt einige Zeit zum schwachen Glühen und lässt im Exsiccator erkalten, worauf man die Wägung nochmals und nunmehr ganz genau

vornimmt. Sodann löst man das Salz in Wasser und berechnet aus seinem Gewichte das Volumen, bis zu welchem man die Lösung zu verdünnen hat, damit sie gerade zehntelnormale Stärke erhalte. Eine derartige Lösung lässt sich zur Controle des Titers saurer Normalflüssigkeiten benutzen, wobei Methylorange als Indicator dient.

5,4902 g. kohlensaures Natrium wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 l. verdünnt.

Angewendete Lösung:	Zugesetzte $^1/_{10}$ H_2SO_4	Beim Rücktitriren verbrauchtes $^1/_{10}$ KOH
20 cc.	25 cc.	4,34 cc.
20 „	25 „	4,33 „
20 „	25 „	4,35 „
60 cc.	75 cc.	13,02 cc.

60 cc. der Lösung des kohlensauren Natriums hatten somit 75,00 — 13,02 = 61,98 cc. $^1/_{10}$ Schwefelsäure erfordert, d. h. es würden ihnen zur Richtigstellung noch 61,98 — 60,00 = 1,98 cc. Wasser zuzufügen sein. Hiernach beträgt die auf die noch vorhandenen 1000 — 60 = 940 cc. der Lösung zuzusetzende Wassermenge:

$$60 : 1{,}98 = 940 : x$$
$$x = 31{,}01 \text{ cc.}$$

Wäre das kohlensaure Natrium absolut rein gewesen, so hätte man die angewendeten 5,4902 g. in Wasser lösen und die Lösung gemäss der Proportion

$$5{,}3 \text{ g.} : 1000 \text{ cc.} = 5{,}4902 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$
$$\text{zu } x = 1035{,}88 \text{ cc.}$$

verdünnen müssen.

d) Die Darstellung von $^1/_{10}$ Schwefelsäure.

$$H = \frac{H_2SO_4}{2} = \frac{98{,}0}{2} = 49{,}0 \cdot \text{— } ^1/_{10} \text{ N. G. } 4{,}90 \text{ g. } H_2SO_4.$$

Man bedient sich der reinen Säure des Handels, verdünnt diese aber vorher so weit, dass bei erneutem Wasserzusatz keine Erhitzung mehr eintritt. Hierauf ermittelt man unter Anwendung eines Aräometers ihr specifisches Gewicht, schlägt in der im Anhange enthaltenen Tabelle 6 den diesem entsprechenden Gehalt nach und berechnet aus diesen Daten das Säurevolumen, welches zur Darstellung von je 1 l. $^1/_{10}$ Schwefelsäure erforderlich sein würde. Dasselbe wird in nach oben abgerundetem Betrage mit der Pipette abgehoben, in einen etwas Wasser enthaltenden Literkolben ausfliessen gelassen und hierauf die Verdünnung bis zur Marke vorgenommen. Nun ermittelt man mit

Hilfe von $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd und Methylorange oder Phenolphtaleïn den Titer der verdünnten Säure und damit das behufs Richtigstellung der Flüssigkeit noch zuzusetzende Wasservolumen. Nach vorgenommener Correction überzeugt man sich durch nochmalige Titrirung von der Gleichwertigkeit der sauren und der alkalischen Maassflüssigkeit.

Die angewendete Säure zeigte am Aräometer 1,510 specifisches Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 60,65 Proc. H_2SO_4. In 1 cc. derselben waren somit

$$100 : 60{,}65 = 1{,}510 : x$$
$$x = 0{,}91581 \text{ g. } H_2SO_4$$

enthalten. Da ferner das $^1/_{10}$ Normalgewicht der Schwefelsäure 4,90 beträgt, so würden je

$$0{,}91581 \text{ g.} : 1 \text{ cc.} = 4{,}90 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$
$$x = 5{,}31 \text{ cc.}$$

der fraglichen Säure zu einem Liter zu verdünnen gewesen sein. Statt dessen verwendete man rund 6,0 cc., nahm die Verdünnung vor und bewirkte die Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Es erforderten:

10 cc.	verdünnte Schwefelsäure	10,85 cc.	$^1/_{10}$ *KOH*
10 „	„ „	10,89 „	„ „
25 „	„ „	27,19 „	„ „
25 „	„ „	27,22 „	„ „
70 cc.	verdünnte Schwefelsäure	76,15 cc.	$^1/_{10}$ *KOH*.

Folglich waren auf 70 cc. der richtig zu stellenden Schwefelsäure 76,15 — 70,00 = 6,15 cc. Wasser oder auf das verbliebene Flüssigkeitsquantum im Betrage von 1000 — 70 = 930 cc.

$$70 : 6{,}15 = 930\ x$$
$$x = 81{,}70 \text{ cc. Wasser}$$

zuzusetzen.

e) Die Darstellung von $^1/_{10}$ Salzsäure.

$$H = HCl = 36{,}5 \cdot \text{— } ^1/_{10} \text{ N. G. } 3{,}65 \text{ g. } HCl.$$

Man verwendet mässig concentrirte, reine Chlorwasserstoffsäure und verfährt im Uebrigen, wie unter d angegeben.

Die angewendete Säure zeigte am Aräometer 1,120 specifisches Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 23,82 Proc. *HCl*. In 1 cc. dieser Säure, welcher 1,120 g. wiegt, sind somit

$$100 : 23{,}82 = 1{,}120 : x$$
$$x = 0{,}26678 \text{ g. } HCl$$

enthalten. Da ferner das $^1/_{10}$ Normalgewicht des Chlorwasserstoffs 3,65 beträgt, so würden je

$$0{,}26678 \text{ g.} : 1 \text{ cc.} = 3{,}65 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$
$$x = 13{,}68 \text{ cc.}$$

der fraglichen Säure zu einem Liter zu verdünnen sein. Statt dessen verwendete man rund 15 cc., nahm die Verdünnung vor und bewirkte die Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Es erforderten:

10 cc.	verdünnte	Salzsäure	10,95 cc.	$^1/_{10}$	*KOH.*
10 „	„	„	10,92 „	„	„
20 „	„	„	21,85 „	„	„
20 „	„	„	21,88 „	„	„
60 cc.	verdünnte	Salzsäure	65,60 cc.	$^1/_{10}$	*KOH.*

Folglich waren auf 60 cc. der richtig zu stellenden Salzsäure 65,60 — 60,00 = 5,60 cc. Wasser oder auf das noch vorhandene Flüssigkeitsvolumen im Betrage von 1000 — 60 = 940 cc.

$$60 : 5{,}60 = 940 : x$$
$$x = 87{,}73 \text{ cc. Wasser}$$

zuzusetzen.

f) Die Darstellung von $^1/_{10}$ Salpetersäure.

$H = HNO_3 = 63{,}0 \cdot$ — $^1/_{10}$ N. G. 6,30 g. HNO_3

Man verwendet mässig concentrirte, reine Salpetersäure und verfährt im Uebrigen, wie unter d angegeben.

Die angewendete Salzsäure zeigte am Aräometer 1,190 specifisches Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 30,88 Proc. HNO_3. In 1 cc. dieser Säure, welcher 1,190 g. wiegt, sind somit

$$100 : 30{,}88 = 1{,}190 : x$$
$$x = 0{,}36747 \text{ g. } HNO_3$$

enthalten. Da ferner das $^1/_{10}$ Normalgewicht der Salpetersäure 6,30 beträgt, so würden je

$$0{,}36747 \text{ g.} : 1 \text{ cc.} = 6{,}30 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$
$$x = 17{,}14 \text{ cc.}$$

der fraglichen Säure zu einem Liter zu verdünnen sein. Statt dessen verwendete man rund 20 cc., nahm die Verdünnung vor und bewirkte die Titrirung mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Es erforderten:

10 cc.	verdünnte	Salpetersäure	11,64 cc.	$^1/_{10}$	*KOH*
10 „	„	„	11,70 „	„	„
20 „	„	„	23,30 „	„	„
20 „	„	„	23,26 „	„	„
60 cc.	verdünnte	Salpetersäure	69,90 cc.	$^1/_{10}$	*KOH.*

Folglich waren auf 60 cc. der richtig zu stellenden Salpetersäure 69,90 — 60,00 = 9,90 cc. Wasser oder auf das verbliebene Flüssigkeitsvolumen von 1000 — 60 = 940 cc.

$$60 : 9{,}90 = 940 : x$$
$$x = 155{,}10 \text{ cc. Wasser}$$

zuzusetzen.

g) Die Darstellung von $^1/_{10}$ Oxalsäure.

$$H = \frac{H_2C_2O_4}{2} = \frac{90{,}0}{2} = 45{,}0 \cdot \text{— } ^1/_{10} \text{ N. G. } 4{,}50 \text{ g. } H_2C_2O_4.$$

Die für die Zwecke der Maassanalyse dienende Lösung der Oxalsäure pflegt man nicht in grösserem Vorrath zu bereiten, weil sich bei längerer Aufbewahrung in Folge allmählicher Zersetzung ihr Wirkungswerth vermindert. Besonders begünstigt wird die Zersetzung durch das Sonnenlicht, vor dessen Einwirkung man deshalb Oxalsäurelösungen schützen soll.

Die krystallisirte Oxalsäure, $H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$, deren man sich im vorliegenden Falle bedient, enthält 71,42 Proc. $H_2C_2O_4$. In Wirklichkeit wird dieser Gehalt nie ganz erreicht, weil die Krystalle stets Flüssigkeitseinschlüsse enthalten. Selbst absolut reine, aus Salzsäure umkrystallisirte Oxalsäure (vgl. S. 61) in Gestalt glattabrollenden, lufttrockenen Krystallmehls ist nicht frei davon, denn man findet in derselben nur etwa 71,2 Proc. $H_2C_2O_4$. Es ist deshalb nicht zulässig, die krystallisirte Oxalsäure in der ihrem Zehntel-Normalgewicht ($= \frac{H_2C_2O_4 + 2\,H_2O}{10 \cdot 2} = \frac{126}{10 \cdot 2} = 6{,}30$ g.) genau entsprechenden Menge abzuwägen, man zieht es vielmehr vor, etwas mehr, vielleicht 6,50 g., anzuwenden, ihre Lösung auf 1 l. zu verdünnen und diese nach vorherigem Titriren mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd durch weiteren Wasserzusatz richtig zu stellen. Es ist dann auch nicht nöthig, ein Präparat von ausgesuchter Reinheit anzuwenden, die als chemisch rein bezeichnete Oxalsäure des Handels genügt dem Zwecke vollkommen. Hat man absolut reine, wiederholt aus Salzsäure und dann aus Wasser umkrystallisirte Oxalsäure zur Verfügung, so lässt sich mit ihrer Hilfe ohne Weiteres eine genau richtig stehende Maassflüssigkeit darstellen. Die krystallisirte Säure wird dann nach der auf S. 62 beschriebenen Weise entwässert, worauf man eine angemessene, das $^1/_{10}$ Normalgewicht = 4,50 g. etwas übersteigende Quantität in ein vorher gewogenes Wägegläschen bringt, sie darin mehrere Stunden lang bei 80° trocknet, im geschlossenen Glase erkalten lässt und sorgfältig wägt. Sodann löst man die Oxalsäure in wenig Wasser und berechnet aus ihrem Gewichte das Volumen, bis zu welchem man die Lösung zu verdünnen hat, damit sie gerade zehntelnormale Stärke erhalte. Eine derartige Lösung lässt sich auch zur Controle des Titers alkalischer Normal-

flüssigkeiten benutzen, doch sei daran erinnert, dass bei allen Titrirungen mit Oxalsäure Phenolphtaleïn, und nicht Methylorange, als Indicator angewendet werden muss. (Vgl. S. 32.)

6,5000 g. reine krystallisirte Oxalsäure des Handels wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 1 verdünnt und mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd titrirt. Es erforderten

10 cc.	Oxalsäurelösung	10,18 cc.	$^1/_{10}$	*KOH*
10 „	„	10,20 „	„	„
25 „	„	25,50 „	„	„
25 „	„	25,45 „	„	„
70 cc.	Oxalsäurelösung	71,33 cc.	$^1/_{10}$	*KOH.*

Folglich waren auf 70 cc. der richtig zu stellenden Oxalsäurelösung 71,33 — 70,00 = 1,33 cc. Wasser oder auf das noch vorhandene Flüssigkeitsvolumen im Betrags von 1000 — 70 = 930 cc.

$$70 : 1{,}33 = 930 : x$$
$$x = 17{,}67 \text{ cc. Wasser}$$

zuzusetzen.

Ferner:

Absolut reine, aus Salzsäure umkrystallisirte Oxalsäure wog nach dem Entwässern und Trocknen bis zum Eintritt constanten Gewichtes 4,7280 g. Um die Lösung derselben richtig zu stellen, musste sie auf

$$0{,}45 \text{ g.} : 1000 \text{ cc.} = 4{,}7280 \text{ g.} : x$$
$$x = 1050{,}66 \text{ cc.}$$

verdünnt werden.

II. Oxydations- und Reductionsmethoden. (Oxydometrie.)

1. Allgemeines.

Die Oxydations- und Reductionsmethoden gründen sich auf die chemische Uebertragung von Sauerstoff von der Titersubstanz auf die titrirte Substanz oder umgekehrt unter gleichzeitiger Hervorrufung charakteristischer, deutlich wahrnehmbarer Wandlungserscheinungen. Oxydation wie Reduction können sich direct oder indirect vollziehen. In ersterem Falle wird der übertragbare Sauerstoff von einer Sauerstoffverbindung unmittelbar abgegeben, in letzterem wird diese Abgabe erst durch die Einwirkung eines zweiten Körpers veranlasst. Uebermangansäure bewirkt directe, Jod indirecte Oxydation; arsenige Säure ist ein direct, Zinnchlorür ein indirect wirkendes Reductionsmittel.

Die Zahl der in dem einen oder dem anderen Sinne wirkenden Substanzen ist eine sehr grosse, ihre Brauchbarkeit jedoch nicht selten zweifelhaft, weil es vorkommt, dass in einer Flüssig-

keit gelöste, unter gewöhnlichen Verhältnissen gegenseitig inactive Stoffe beim Vollzuge chemischer Reactionen zwischen anderen, in der nämlichen Flüssigkeit befindlichen Stoffen zur Activität angeregt werden (chemische Induction). Schon der in einer Titerflüssigkeit gelöste inactive Sauerstoff vermag unter solchem Einflusse leicht in Ozon überzugehen und dann eine Oxydationswirkung auszuüben, die sich jeder corrigirenden Berechnung entzieht. Soweit aber derartige Nebenvorgänge ausgeschlossen sind, umfasst die Oxydations- und Reductionsanalyse auch die schärfsten, schönsten und elegantesten Titrirmethoden.

Der Wirkungswerth der bei Oxydations- und Reductionsmethoden in Anwendung kommenden Titerflüssigkeiten wird zwar auch dem titrimetrischen System entsprechend gewählt, doch wird dabei nicht das Normalgewicht der Titersubstanz, sondern dasjenige des durch dieselbe abgebbaren oder aufnehmbaren Sauerstoffs zu Grunde gelegt. Es beträgt dieses $H = \frac{O'}{2} = \frac{16,0}{2} = 8,0$ und demgemäss vermag ein Liter jeder normalen Oxydationsflüssigkeit, gleichviel welche Titersubstanz sie enthalte, 8,0 g. Sauerstoff abzugeben, ein Liter jeder normalen Reductionsflüssigkeit dagegen 8,0 g. Sauerstoff chemisch zu binden.

So ist z. B. das übermangansaure Kalium ein Oxydationsagens. Bei der Oxydationswirkung, welche es ausübt, geben, gemäss der Gleichung

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O,$$

je 2 Moleküle des Salzes 5 Atome Sauerstoff ab; man würde also, wenn seine Lösung den Wirkungswerth einer normalen Sauerstofflösung $\left(\frac{O}{2}\right)$ erhalten soll,

$$\frac{2\,KMnO_4}{5 \cdot 2} = \frac{2 \cdot 158,0}{5 \cdot 2} = 31,6 \text{ g. } KMnO_4$$

zu 1 l. zu lösen haben.

Dagegen ist arsenige Säure ein Reductionsagens. Entsprechend der Gleichung

$$As_2O_3 + 3\,H_2O + 2\,O = 2\,H_2AsO_4$$

entzieht 1 Molekül derselben reducirbaren Sauerstoffverbindungen 2 Atome Sauerstoff und demgemäss würde ihre Normallösung

$$\frac{As_2O_3}{2 \cdot 2} = \frac{197,0}{2 \cdot 2} = 49,25 \text{ g. } As_2O_3$$

im Liter erhalten müssen.

2. Die Oxydationsmethoden.

A. Directe Oxydationsmethoden; übermangansaures Kalium als Oxydationsagens.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{2\,KMnO_4}{5 \cdot 2} = \frac{2 \cdot 158{,}0}{5 \cdot 2} = 31{,}6 \cdot - {}^1/_{10}\,\text{N. G. } 3{,}16\text{ g. } KMnO_4.$$

Die Uebermangansäure geht beim Zusammentreffen mit reducirenden Substanzen und bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Säure in Manganoxydulsalz über. Da ihre tief purpurrothe Lösung hierbei Entfärbung erleidet, so wird der Verlauf der Reaction von selbst wahrnehmbar und es bedarf des Zusatzes eines besonderen Indicators nicht.

Die Einwirkung der Uebermangansäure auf oxydable Substanzen vollzieht sich am besten in schwefelsaurer Lösung und bei Gegenwart von freier Schwefelsäure. Chlorwasserstoffsäure vermag sich mit übermangansaurem Kalium auch in stark verdünnter Lösung unter Freiwerden von Chlor umzusetzen, ein Verhalten, welches bedeutende Fehler im Gefolge haben kann und deshalb die Anwendung der in Rede stehenden Methode lange Zeit hindurch in bedauerlicher Weise beschränkt hat. Einer zuerst von F. Kessler gemachten und später von Cl. Zimmermann bestätigten Wahrnehmung zufolge wird jedoch der störende Einfluss der Salzsäure durch die Gegenwart eines Manganoxydulsalzes vollkommen aufgehoben. Man verwendet am besten schwefelsaures Manganoxydul in ziemlich concentrirter Lösung (200 g. krystallisirtes Salz im Liter) und setzt von dieser der zu titrirenden Lösung jedesmal 20 cc. zu. Empfehlenswerth bleibt es unter allen Umständen, beim Arbeiten mit salzsauren Lösungen den Salzsäurezusatz auf das thunlichst niedrige Maass zu beschränken. Nach J. Bhaduri[1] soll sich der schädliche Einfluss der Salzsäure durch weitgehende Abstumpfung derselben sogar gänzlich aufheben lassen.

Der Lösung des übermangansauren Kaliums, auch Chamäleonlösung genannt, wird vielfach empirische Stärke gegeben, obwohl nicht die mindeste Veranlassung vorliegt, gerade in diesem Falle von dem bewährten titrimetrischen System abzuweichen. Eine zehntelnormale Lösung mit 3,16 g. $KMnO_4$ im Liter besitzt durchaus zweckmässige Concentration; man stellt

[1] J. Bhaduri, Zeitschr. f. anorg. Chemie, XIII, 385.

sie dar, indem man etwa 3,20 g. des reinen, krystallisirten Salzes in Wasser auflöst, die Lösung auf 1 l. verdünnt, nach mehrtägigem Stehen ihren Wirkungswerth in unten zu beschreibender Weise ermittelt und aus demselben die Wassermenge berechnet, welche noch zugefügt werden muss, um die Flüssigkeit gerade zehntelnormal zu machen.

Die Lösung des übermangansauren Kaliums zeigt grosse Haltbarkeit, wenn man sie nur vor dem Einfluss des directen Sonnenlichtes und der Berührung mit organischen Substanzen schützt, welche letztere reducirend darauf einwirken. Man vermeide deshalb Kork- und Kautschukverschlüsse, filtrire die Lösung nicht durch Papier und halte auch Staub sorglich von ihr fern. Ihre Abmessung bewirkt man unter Anwendung von Giessbüretten oder von Büretten mit gut eingeschliffenem, nicht gefettetem Glashahn. Da die dunkle Farbe der Lösung den eigentlichen Meniscus nicht erkennen lässt, so nimmt man, wenn man nicht gerade mit Schwimmer arbeitet, die Ablesung unmittelbar an der oberen Begrenzung des Flüssigkeitsspiegels vor.

Die Urprüfung der Lösung des übermangansauren Kaliums bewirkt man am besten mit reiner, entwässerter Oxalsäure (S. 62) nach dem unter *a* beschriebenen Verfahren. Nach E. Riegler[1] kann man sich einer $^1/_{10}$ normalen Auflösung von Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure bedienen, die sich unverändert halten soll. Befindet man sich dann einmal im Besitze einer genau zehntelnormalen Chamäleonlösung, so beschafft man sich mit deren Hilfe zweckmässig eine bequemer zu handhabende Prüfungssubstanz, wie sich solche in der Gestalt von metallischem Eisen von bekanntem Gehalte darbietet. Am besten bedient man sich weichen Eisendrahtes, sog. Binde- oder Blumendrahtes; diesen scheuert man mit Sandpapier gehörig blank, wischt ihn hierauf sauber mit Filtrirpapier ab und schneidet ihn in gleichlange Stücke von je annähernd 0,1 g. Gewicht, die man sehr sorglich verschlossen aufbewahrt. Der Eisengehalt dieses Drahtes wird nach Verfahren *e* ein- für allemal titrimetrisch bestimmt, und nun bietet sich in derartigem Drahte ein äusserst bequemes Mittel für die zeitweilig nöthige oder doch rathsame Prüfung des Titers dar.

Eine der schärfsten Methoden zur Bestimmung des Titers der Chamäleonlösung rührt von J. Volhard her; sie gründet

[1] E. Riegler, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 35, S. 522.

sich auf das jodometrische Verfahren (s. d.). Man lässt ein genau gemessenes Volumen der zu prüfenden Chamäleonlösung in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Jodkalium eintröpfeln und bestimmt hierauf das ausgeschiedene Jod durch Titriren mit thioschwefelsaurem Natrium.

Von anderen Methoden der Titerstellung möge diejenige mittelst des Nitrometers nach G. Lunge[1] und die mit Hilfe des Spectroskops nach G. Krüss[2] hier nur beiläufig Erwähnung finden.

Für die Rückmessung eines etwa angewendeten Ueberschusses von übermangansaurem Kalium lässt sich zweckmässig eine titrirte Auflösung von schwefelsaurem Hydroxylamin oder eine solche von mit Schwefelsäure versetztem Wasserstoffsuperoxyd verwenden.

Praktische Uebungen.

a) Die Bestimmung der Oxalsäure.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{H_2C_2O_4}{2} = \frac{90{,}0}{2} = 45{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 4{,}50\text{ g. } H_2C_2O_4.$$

Oxalsäure wird bei Gegenwart von Schwefelsäure durch übermangansaures Kalium in der Kälte langsam, bei 40 bis 50° rasch, in Kohlensäure und Wasser übergeführt nach dem Vorgange:

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4.$$

Die ersten Tropfen der einfallenden Titerflüssigkeit erleiden nicht sofort, sondern erst nach Verlauf einiger Augenblicke Entfärbung, aber, einmal begonnen, schreitet diese stetig fort und zuletzt macht sich das Freiwerden von Kohlensäure sogar durch schwaches Aufschäumen der Flüssigkeit bemerkbar. Sobald die Oxydation der Oxalsäure beendet ist, bleibt die rothe Färbung des übermangansauren Kaliums stehen, und zwar ist, da die entstandenen Reductionsproducte sämmtlich ungefärbt sind, der Umschlag in Roth ein sehr scharfer.

25 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure wurden stark mit Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit nach dem Erwärmen auf 40 bis 50° mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium auf Roth titrirt. Die eintretende Kohlensäure-Entwickelung war eine schwache. Verbraucht: 25,03 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, statt 25,00 cc.

---

[1] G. Lunge, Chem. Industrie, 1885, S. 168.

[2] G. Krüss, Ber. d. deutsch. chem. Ges., XVIII, 1580.

b) Die Bestimmung des Calciums.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{CaC_2O_4}{2} = \frac{Ca}{2} = \frac{40{,}0}{2} = 20{,}0 \cdot - \,{}^1/_{10}\text{ N. G. } 2{,}00\text{ g. } Ca.$$

Der vorstehend beschriebenen Methode bedient man sich nicht allein zur Bestimmung der freien Oxalsäure, sondern insbesondere auch zu derjenigen der gebundenen, und ermöglicht auf solche Weise wieder die indirecte Bestimmung der in oxalsauren Salzen enthaltenen Basen und Metalle. So ist namentlich die Bestimmung des Calciums in Kalkverbindungen bequem und sicher dadurch möglich, dass man dasselbe als oxalsaures Calcium zur Abscheidung bringt, den Niederschlag auf einem Filter sammelt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung der Titrirung mit übermangansaurem Kalium unterwirft.

Diesen Weg schlägt man namentlich dann ein, wenn es sich um die Untersuchung dolomitischer Kalksteine handelt, deren Gehalt an kohlensaurem Calcium man dann direct findet, während sich derjenige an kohlensaurem Magnesium aus der Differenz ergiebt. Sind noch andere Bestandtheile, z. B. Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, zugegen, so müssen diese gesondert bestimmt werden.

0,50 g. Dolomit (= $^1/_{100}$ Normalgewicht des kohlensauren Calciums) wurden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Salmiak und Ammoniak bis zum Vorwalten des letzteren versetzt und nach Erhitzung bis zum Sieden mit oxalsaurem Ammonium ausgefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wurde derselbe mit Hilfe der Spritzflasche in ein Becherglas gespült, dieses unter den Trichter gestellt und das Filter erst mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung des oxalsauren Calciums wurde, unbekümmert um den ausgeschiedenen Gyps, nach der Erhitzung auf 40° der Titrirung unterworfen. Verbraucht: 55,10 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Gefunden: 55,10 Proc. $CaCO_3$

c) Die Bestimmung des Mangansuperoxyds.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{MnO_2}{2} = \frac{87{,}0}{2} = 43{,}5 \cdot - \,{}^1/_{10}\text{ N. G. } 4{,}35\text{ g. } MnO_2.$$

Von der unter *a* beschriebenen Methode der Oxalsäure-Bestimmung lassen sich Methoden zur Bestimmung anderer Körper ableiten, die als Restmethoden zu betrachten sind. Sie gründen

sich auf die Thatsache, dass viele Sauerstoffverbindungen unter geeigneten Verhältnissen auf Oxalsäure oxydirende Wirkung äussern und dass sich ein hierbei angewendeter Ueberschuss an letzterer durch übermangansaures Kalium zurückmessen lässt, wobei die Menge der oxydirend wirkenden Substanz aus der Differenz folgt.

Erwärmt man z. B. Oxalsäure nach Zusatz von Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd, so geht dieses unter Entwickelung von Kohlensäure in schwefelsaures Manganoxydul über:

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Aus der Verminderung des Wirkungswerthes, welche eine in solcher Weise behandelte titrirte Oxalsäurelösung erleidet, ergiebt sich mithin die Menge des vorhanden gewesenen Mangansuperoxydes. Für Bestimmungen dieser Art lässt sich ebenfalls $^1/_{10}$ Oxalsäure anwenden, aber weitaus kräftiger und rascher wirkt $^1/_1$ Oxalsäure, der deshalb im vorliegenden Falle entschieden der Vorzug zu geben ist. Die erforderliche Schwefelsäure muss in reichlicher Menge zugesetzt werden. Empfehlenswerth, wenn auch nicht gerade nothwendig, ist es, immer annähernd denselben Grad der Ansäuerung innezuhalten und sich zu dem Ende einer mit ihrem fünffachen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure zu bedienen, von welcher man beispielsweise je 25 cc. in Anwendung bringt.

Untersuchung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Mangansuperoxyd. Die dem Braunstein entnommene Durchschnittsprobe wird in der Achatreibschale zum unfühlbar feinen Pulver zerrieben und hierauf 6 Stunden lang bei 100° getrocknet. Von dem trockenen Pulver erhitzt man 0,4350 g. mit 10 cc. $^1/_1$ Oxalsäure und 25 cc. verdünnter Schwefelsäure in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase so lange bis nahe zum Sieden, bis der in den meisten Fällen verbleibende, aus Quarz oder anderer Gangart bestehende Rückstand helle Farbe angenommen hat. Die Auflösung des Mangansuperoxyds erfolgt unter Kohlensäureentwickelung und nimmt etwa eine Viertelstunde in Anspruch; ist sie beendet, so titrirt man den verbliebenen Oxalsäure-Ueberschuss mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium zurück.

Angewendet: 0,4350 g. Braunstein, 10 cc. $^1/_1$ $H_2C_2O_4$ (entspr. 100 cc. $^1/_{10}$ $H_2C_2O_4$). Verbraucht: 28,7 cc. $KMnO_4$. Gefunden: 100,0 — 28,7 = 71,3 Proc. MnO_2.

Untersuchung des Weldon-Schlammes. Bei der Regeneration des Mangansuperoxyds nach dem Weldon'schen Verfahren macht sich die Controle des Processes durch titrimetrische Bestimmungen nach mehreren Richtungen hin nöthig. Erstens gilt es, den Oxydationsgrad des entstandenen, im Schlammzustande befindlichen Kalkmanganits, d. h. das zwischen dem gebildeten Mangansuperoxyd und dem verbliebenen Oxydul obwaltende Verhältniss, festzustellen, und zweitens hat man die Menge der Basis, d. h. der im Schlamm enthaltenen Monoxyde, welche bei dessen hinterheriger Auflösung zwar Salzsäure beanspruchen, aber kein Chlor liefern, zu ermitteln. Zur Erreichung dieses Zweckes machen sich drei Bestimmungen nöthig, nämlich diejenige des Gehaltes an

1) Mangansuperoxyd,
2) Manganoxydul,
3) Kalk.

Aus den Bestimmungen 1 und 2 ergiebt sich der Oxydationsgrad, aus den Bestimmungen 2 und 3 der Gehalt an Basis. Die gefundenen Beträge werden nicht in Procenten, sondern in Grammen, bezogen auf 1 l. Manganschlamm, zum Ausdruck gebracht. Demgemäss wird der zur Untersuchung gelangende Schlamm auch nicht abgewogen, sondern mit der Pipette abgemessen, und zwar verwendet man für jede Einzelbestimmung 10 cc. desselben. Um hierbei richtige und übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist ein ganz gründliches Durchmischen des Weldon-Schlammes dicht vor der Probenahme nöthig; man schüttelt eine nicht zu grosse Quantität, etwa $^1/_4$ l., desselben in einer bis zur Hälfte damit gefüllten Stöpselflasche andauernd und kräftig um und hebt unter fortgesetztem sanftem Schwenken der Flasche behend 10 cc. ihres Inhaltes mit der Pipette ab. Sodann reinigt man die Pipettenspitze äusserlich durch Abspritzen mit Wasser, lässt die Schlammprobe je nach Erforderniss in ein Becherglas oder eine Porzellanschale ausfliessen und spült den in der Pipette hängen gebliebenen Rest mit wenig Wasser nach.

1) Bestimmung des Mangansuperoxydgehaltes. 10 cc. Weldon-Schlamm erwärmt man unter Zusatz von 25 cc. verdünnter Schwefelsäure in einem Becherglase mit 100 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure. Die Auflösung erfolgt leicht unter Abscheidung von Gyps und Entweichen von Kohlensäure; beträchtlich schneller noch vollzieht sie sich bei Anwendung von $^1/_1$ Oxalsäure, doch soll von dieser mit Rücksicht auf die Uebersichtlichkeit der Rech-

nung im Vorliegenden geflissentlich Abstand genommen werden. Durch Rücktitriren mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium erfährt man das zur Reduction des Mangansuperoxyds erforderlich gewesene Volumen $^1/_{10}$ Oxalsäure, von welcher 1 cc. 0,00435 g. MnO_2 entspricht.

Angewendet: 10 cc. Weldon-Schlamm, 100 cc. $^1/_{10}$ $H_2C_2O_4$. Beim Rücktitriren verbraucht: 15.4 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Gefunden in 10 cc. Schlamm: (100,0 — 15,4 =) 84,6 · 0,00435 = 0,3680 g. MnO_2. 1 l. Weldon-Schlamm enthält 36,80 g. MnO_2.

2) Bestimmung des Manganoxydulgehaltes. Man führt den gesammten Mangangehalt des Schlammes in Superoxyd über, bestimmt dieses in der unter 1 beschriebenen Weise und bringt den ursprünglich vorhanden gewesenen, bereits bekannten Gehalt an Mangansuperoxyd davon in Abzug. Zu diesem Zwecke erwärmt man 10 cc. Weldon-Schlamm in einer kleinen Porzellanschale mit wenig concentrirter Chlorwasserstoffsäure, dampft nach beendeter Chloraustreibung auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und versetzt die so erhaltene neutrale Manganchlorürlösung bei Siedetemperatur mit klarer Chlorkalklösung in geringem Ueberschuss. Nach kurzem Erhitzen zerstört man die geringfügige Menge gebildeter Uebermangansäure durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol, bringt den erhaltenen dunkelbraunen Niederschlag von Mangansuperoxyd auf ein Filter und wäscht ihn so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf Jodkaliumstärkepapier reagirt. Auch darf man nicht versäumen, sich durch weiteren Zusatz von etwas Chlorkalklösung zum Filtrate von der vollständigen Ausfällung des Mangans zu überzeugen. Den erhaltenen Niederschlag bringt man sammt Filter im nassen Zustande in ein Becherglas, erwärmt ihn je nach Erforderniss mit 100 bis 150 cc. $^1/_{10}$ (oder statt dessen mit 10 bis 15 cc. $^1/_1$) Oxalsäure und 25 cc. verdünnter Schwefelsäure und unterwirft die erhaltene klare, diesmal nicht durch Gypsausscheidung getrübte Lösung der Titrirung mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium.

Angewendet: 10 cc. Weldon-Schlamm, 125 cc. $^1/_{10}$ $H_2C_2O_4$. Beim Rücktitriren verbraucht: 26,1 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Gefunden in 10 cc. Schlamm: (125,0 — 26,1 =) 98,9 · 0,00435 = 0,4302 g. MnO_2 (als MnO_2 + MnO vorhanden gewesenes Gesammtmangan), d. i. nach Abzug des ursprünglich vorhanden gewesenen, unter 1 bestimmten MnO_2 : 0,4302 — 0,3680 = 0,0622 g. MnO_2, entsprechend 0,0507 g. MnO. 1 l. Weldon-Schlamm enthält 5,07 g. MnO. Von dem in der Manganlauge enthalten gewese-

nen Mangan sind (0,4302 : 0,3680 = 100 : x) 85,54 Proc. zu Mangansuperoxyd oxydirt worden.

3) Bestimmung des Kalkgehaltes. 10 cc. Weldon-Schlamm erwärmt man — diesmal jedoch ohne Schwefelsäurezusatz — in einem Becherglase mit 250 cc. $^1/_{10}$ (oder 25 cc. $^1/_1$) Oxalsäure, bis er sich in ein weisses, aus oxalsaurem Manganoxydul und oxalsaurem Calcium bestehendes Pulver verwandelt hat, kühlt die Flüssigkeit wieder auf Zimmertemperatur ab, verdünnt sie in einem Messkolben auf 300 cc., mischt gehörig durch und filtrirt sie durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. 100 cc. des Filtrats hebt man hierauf mit der Pipette ab, versetzt sie mit 25 cc. verdünnter Schwefelsäure und titrirt den darin verbliebenen Oxalsäure-Ueberschuss mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium zurück. Da nur ein Drittel der Flüssigkeit zur Titrirung verwendet worden ist, so hat man das verbrauchte Volumen mit 3 zu multipliciren.

Angewendet: 10 cc. Weldon-Schlamm, 250 cc. $^1/_{10}$ $H_2C_2O_4$. Beim Rücktitriren verbraucht: 1,1 · 3 = 3,3 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Die angewendete Oxalsäurelösung hat hierbei folgende Vertheilung erfahren (vgl. oben 1 und 2):

1) Verbliebener Ueberschuss	3,3 cc.
2) Zur Reduction des im Schlamm enthaltenen MnO_2 verbraucht	84,6 „
3) Zur Ueberführung des aus dem MnO_2 entstandenen MnO in oxalsaures Salz verbraucht (wie bei 2) . .	84,6 „
4) Zur Ueberführung des ursprünglich im Schlamm enthalten gewesenen MnO in oxalsaures Salz verbraucht (98,9 — 84,6)	14,3 „
Zusammen	186,8 cc.
Demnach	
5) Zur Ueberführung des im Schlamm enthaltenen CaO in oxalsaures Salz erforderlich gewesen (250,0 — 186,8)	63,2 cc.
Zusammen	250,0 cc.

Das Normalgewicht des Kalkes beträgt $\frac{56,0}{2}$ = 28,0, 1 cc. $^1/_{10}$ $H_2C_2O_4$, entspricht also 0,0028 g. CaO. Somit gefunden in 10 cc. Schlamm: 63,2 · 0,0028 = 0,1769 g. CaO. 1 l. Weldon-Schlamm enthält 17,69 g. CaO; sein Gehalt an Basis beträgt 5,07 g. MnO + 17,69 g. CaO = 22,76 g. (Gesammtbasis.)

d) Die Bestimmung des Mangans.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{Mn}{2} = \frac{55{,}0}{2} = 27{,}5 \cdot - {}^{1}/_{10}\text{ N. G. } 2{,}75\text{ g. } Mn.$$

Das unter *c* beschriebene Verfahren kann auch zur Bestimmung des Mangans benutzt werden, sobald dieses seiner ganzen Menge nach als Superoxyd zugegen ist. Wo das nicht der Fall, muss man der Bestimmung die Ueberführung des Mangans in Superoxyd vorausschicken.

Von den Methoden, welche zur Abscheidung des Mangans aus seiner Lösung in Gestalt von Mangansuperoxyd behufs titrimetrischer Bestimmung desselben empfohlen worden sind, möge hier nur diejenige Erwähnung finden, welche von W. Hampe zur eigentlichen Ausbildung und Einführung gebracht worden ist, unter Zugrundelegung der schon vorher von Anderen erkannten Thatsache, der zufolge das Mangan aus seiner heissen salpetersauren Lösung durch chlorsaures Kalium in Form von Superoxyd ausgefällt wird, im Wesentlichen nach dem Vorgange:

$$Mn(NO_3)_2 + 2\,KClO_3 = MnO_2 + 2\,KNO_3 + 2\,ClO_2.$$

Die Fällung selbst muss aus möglichst concentrirter, einen erheblichen Ueberschuss an Salpetersäure enthaltender Lösung erfolgen. Verdünnte Lösungen sind deshalb vorher abzudampfen, bis weisse Salpetersäuredämpfe zu entweichen beginnen. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, welche die Vollständigkeit der Manganfällung beeinträchtigen würde, ist die Abdampfung unter erneutem Zusatz von Salpetersäure mehrmals zu wiederholen. Kleine Mengen von Schwefelsäure sind einflusslos, grössere müssen durch Zusatz von etwas salpetersaurem Barium unschädlich gemacht werden.

Aus der Nothwendigkeit, die Fällung des Mangans aus concentrirter salpetersaurer Lösung erfolgen zu lassen, geht hervor, dass sich die Anwendung der in Rede stehenden Methode namentlich in solchen Fällen empfiehlt, wo in Salpetersäure lösliche Untersuchungsobjecte, wie z. B. Roheisen, Ferromangan, Manganlegirungen, Brauneisenerz, Eisenspath u. a. m. vorliegen. Ist man gezwungen, als Lösungsmittel Salzsäure, oder, wie bei Silicaten, ein Gemisch von Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure anzuwenden, so sind diese Säuren, wie bereits erwähnt wurde, durch wiederholtes Abdampfen der erhaltenen Lösung mit concentrirter Salpetersäure hinterher wieder zu entfernen. Manche

Brauneisenerze enthalten das Mangan in Gestalt von Superoxyd und hinterlassen dann beim Behandeln mit Salpetersäure einen dunkelfarbigen Rückstand; in solchem Falle giebt man einen kleinen Zusatz von Oxalsäure, worauf in der Regel leicht vollkommene Auflösung eintritt.

Die Menge der zur Untersuchung zu verwendenden Substanz richtet sich selbstverständlich nach dem Mangangehalte der letzteren, der bei Erzen wie bei Hüttenproducten überaus verschieden sein kann. Man bemisst dieselbe so, dass der Betrag des vorhandenen Mangans die vom titrimetrischen System vorgeschriebene Quantität von 0,2750 g. nicht übersteigt, und wird demgemäss zumeist 0,3 bis 5,0 g. abzuwägen haben. Dementsprechend pflegt man 10 bis 50 cc. Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht zur Auflösung zu verwenden. Man bewirkt letztere in einem conischen Kolben von 500 cc. Inhalt, in welchem später auch die Ausfällung des Mangansuperoxydes vorgenommen wird. Die Auflösung selbst erfolgt in der Wärme; sowie sie beendet ist und das Entweichen weisser Dämpfe auf eine genügende Concentration der vorhandenen Salpetersäure hindeutet, beginnt man die Ausfällung des Mangans durch das chlorsaure Kalium, welches letztere im pulverisirten Zustande und nicht auf einmal, sondern wiederholt, in kleinen Portionen, unter Innehaltung kurzer Pausen zugesetzt wird, so lange als jede neue Zugabe noch die Entwickelung intensiv grüner Dämpfe verursacht, welche wohl auch hier und da unter fahler Lichterscheinung zur gefahrlosen Verpuffung gelangen. Nach dem letzten Zusatze erhitzt man noch 5 bis 10 Minuten zum Kochen und kann nun die Ausfällung des Mangansuperoxyds als beendet ansehen.

Der erhaltene, nahezu schwarze, dichte Niederschlag wird nach vorherigem Zusatz von etwas Wasser auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Sodann bringt man ihn sammt dem Filter in nassem Zustande in den zur Auflösung des Untersuchungsobjectes verwendeten Kolben zurück, erwärmt ihn mit 100 cc. $^1/_{10}$ Oxalsäure und 25 cc. verdünnter Schwefelsäure bis zur erfolgten Lösung und titrirt den verbliebenen Oxalsäure-Ueberschuss mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium zurück. Die Gegenwart des Papierfilters in der zur Titration gelangenden Flüssigkeit ist, wenn man vorher nicht unnütz lange erhitzt hatte, von nur wenig bemerkbarem Einfluss auf das Resultat.

0,3422 g. Ferromangan wurden in 20 cc. Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht gelöst und das durch chlorsaures Kalium ausgefällte Man-

gansuperoxyd unter Zugabe von 25 cc. verdünnter Schwefelsäure in 100 cc. $^1/_{10}$ $H_2C_2O_4$ gelöst. Zum Rücktitriren verbraucht: 26,6 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Gefunden: (100,0 — 26,6) · 0,00275 = 0,20185 g. *Mn*, entsprechend

$$0{,}3422 : 0{,}20185 = 100 : x$$
$$x = 58{,}98 \text{ Proc. } Mn.$$

e) Die Bestimmung des Eisens.

$$H = \frac{O}{2} = Fe = 56{,}0 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 5{,}60 \text{ g. } Fe.$$

Die maassanalytische Bestimmung des Eisens durch übermangansaures Kalium setzt voraus, dass sich dasselbe als Oxydulsalz in saurer, am besten in schwefelsaurer, Lösung befinde. Eisenoxydulsalze werden bei Gegenwart freier Säure durch übermangansaures Kalium in Eisenoxydsalze übergeführt. Der Vorgang hierbei entspricht nachstehender Gleichung:

$$10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 + 2\ KMnO_4 = 5\ Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O.$$

Somit entfällt bei dieser Oxydation auf je 1 Atom Eisen $^1/_2$ Atom Sauerstoff.

Sofern nicht bereits eine lösliche Eisenverbindung vorliegt, hat man das Untersuchungsobject in eine solche überzuführen. Bei metallischem Eisen von verschiedenem Grade der Reinheit ist dies leicht, denn dasselbe löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul auf. Man bewirkt die Lösung unter gelindem Erwärmen in einem kleinen Glaskolben, der behufs Abhaltung der Luft mit einfach durchbohrtem Pfropfen und Kautschukventil verschlossen worden ist. Letzteres besteht aus einem über ein kurzes Glasrohr geschobenen Stückchen dickwandigem Kautschukschlauch, dessen oberes Ende einen Glasstabverschluss trägt und in dessen Mitte sich ein etwa 1 cm. langer Längsschlitz befindet. Nach beendeter Auflösung lässt man die Flüssigkeit unter diesem Verschluss erkalten und nimmt sodann die Titrirung sogleich vor.

Enthält die zu untersuchende Substanz das Eisen als Oxyd, oder geht jenes während des Auflösens in Oxydsalz über, so muss vor dem Titriren die Reduction zu Oxydulsalz vorgenommen werden. Es erfolgt diese am besten derart, dass man ein mit Platindraht umwickeltes Stäbchen reinen Zinks in

die kalte, saure, vorher etwas verdünnte Eisenlösung stellt. In dem Maasse als die Reduction vorschreitet, erleidet die Flüssigkeit Entfärbung; ist sie vollendet, so giebt ein auf einer Porzellanunterlage mit etwas sulfocyansaurem Kalium zusammengebrachter Tropfen der Flüssigkeit keine oder doch fast keine Rothfärbung mehr, wovon man sich vor der Titrirung zu überzeugen hat.

Nach C. Reinhardt[1] kann die Reduction der Eisenoxydullösungen auch durch Zinnchlorür bewirkt werden, welches man bei Siedhitze in geringem Ueberschuss einwirken lässt, worauf man letzteren durch Zusatz von Quecksilberchlorid entfernt. Da in diesem Falle die Titrirung in salzsaurer Lösung vorgenommen werden muss, so darf man nicht versäumen, einen Zusatz von Mangansulfat zu geben (S. 75).

Die Titrirung der Eisenoxydullösungen erfolgt in der Kälte durch allmähliches Zutröpfelnlassen der Maassflüssigkeit bei stetem Umrühren. Im Anfange erfolgt die Entfärbung des übermangansauren Kaliums sofort, später etwas langsamer und gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit die gelbliche Färbung der Eisenoxydsalzlösungen an. Sowie diese in blasses Roth umschlägt, ist die Titrirung beendet und die Ablesung kann vorgenommen werden.

0,1183 g. Eisendraht wurden unter Ausschluss der Luft in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach dem Verdünnen mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium titrirt. Verbraucht: 21,0 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, à 0,0056 g. *Fe*. Gefunden: 0,1176 g. = 99,41 Proc. *Fe*.

f) Die Bestimmung der salpetrigen Säure.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{N_2O_3}{4} = \frac{76{,}0}{4} = 19{,}0 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 1{,}90\text{ g. } N_2O_3.$$

Salpetrige Säure wird als solche, wie als Anhydrid, bei Gegenwart von Schwefelsäure durch übermangansaures Kalium unter Entfärbung des letzteren leicht zu Salpetersäure oxydirt:

$$5\,N_2O_3 + 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + H_2O.$$

Da die salpetrige Säure jedoch eine flüchtige Säure ist, so verfährt man bei ihrer Bestimmung auf die Weise, dass man die Lösung des Untersuchungsobjectes in die Bürette bringt und sie aus dieser so lange zu einem bekannten Volumen $^1/_{10}$ übermangan-

[1] C. Reinhardt, Stahl und Eisen, 1884, S. 704.

sauren Kaliums zutropfen lässt, bis dessen Entfärbung eben eingetreten ist. Die Titrirung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur langsam, glatt und leicht jedoch bei 30 bis 40°.

Diese Methode der Salpetrigsäure-Bestimmung findet namentlich Anwendung bei der Untersuchung der bei der Schwefelsäurefabrikation in den Gay-Lussac'schen Absorptionsapparaten entstehenden Lösung von Nitrosulfonsäure, der sog. nitrosen Schwefelsäure, Nitrose oder Thurmsäure. Ebensowohl aber kann sie dazu dienen, den Gehalt der Kammersäure an salpetriger Säure zu ermitteln. Man pflegt diesen Gehalt auszudrücken in Procenten N_2O_3, und um ihn zu finden, muss man ausser dem bei der Titrirung verbrauchten Säurevolumen auch noch das specifische Gewicht der Säure kennen. Nach anderem Gebrauche giebt man den Gehalt in Grammen Salpetrigsäureanhydrid, oder salpetriger Säure, oder Salpetersäure, oder Salpeter pro Liter Schwefelsäure von 60° B. an, legt also dabei die Grädigkeit zu Grunde, welcher der Nitrose in der Regel eigen ist. Bei solcher Rechnungsweise hat man zu berücksichtigen, dass 1 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$ entspricht:

Fig. 19.

Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3)	0,001900 g.
Salpetriger Säure (HNO_2)	0,002350 „
Salpetersäure (HNO_3)	0,003150 „
Salpetersäure von 36° B. bei 15° . . .	0,005976 „
Salpetersäure von 40° B. bei 15° . . .	0,005076 „
Salpetersaurem Natrium ($NaNO_3$) . .	0,004250 „

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise:

Man füllt die zu untersuchende Nitrose in eine kleine, nur 20 bis 30 cc. fassende Glashahnbürette (Fig. 19), welche in $^1/_{10}$ getheilt ist und erforderlichenfalls mit genügend beschwertem Schwimmer versehen werden kann. Andererseits pipettirt man in ein geräumiges Becherglas ein angemessenes Volumen $^1/_{10}$ übermangansaures Kalium und verdünnt dasselbe nach Zugabe von etwas Schwefelsäure mit heissem Wasser auf etwa 300 cc. Die anzuwendende Menge Chamäleonlösung richtet sich nach dem Gehalte der zu untersuchenden Säure; für gute Nitrosen werden 100 bis 200 cc. erforderlich sein; für Kammersäure können schon 10 cc. und noch

weniger genügen. Man lässt nun unter stetem Schwenken des Becherglases die Säure in langsamer Tropfenfolge in die etwa 40° warme Lösung des übermangansauren Kaliums einfliessen, bis eben Entfärbung eintritt; die Flüssigkeit muss dabei klar bleiben und darf sich nicht durch Ausscheidung von Mangansuperoxydes trüben. Durch Multiplication des verbrauchten Volumens mit dem specifischen Gewicht der Nitrose erfährt man die zur Untersuchung verwendete Säuremenge, während sich aus dem Volumen und dem Wirkungswerthe des übermangansauren Kaliums die Menge der vorhanden gewesenen salpetrigen Säure ergiebt.

Angewendet: 100 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, dazu circa 25 cc. verdünnte Schwefelsäure und 200 cc. heisses Wasser. Verbraucht: 6,63 cc. Nitrose von 1,7019 specifischem Gewicht. Gefunden in 6,63 · 1,7019 = 11,2836 g. Nitrose: 100 · 0,0019 = 0,1900 g. N_2O_3, oder:

$$11{,}2836 : 0{,}1900 = 100 : x$$
$$x = 1{,}68 \text{ Proc. } N_2O_3.$$

Nach anderer Rechnungsweise wären dann in 1 l. der untersuchten Nitrose enthalten:

$$6{,}63 : 0{,}19 = 1000 : x$$
$$x = 28{,}65 \text{ g. } N_2O_3.$$

g) Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{H_2O_2}{2} = \frac{34{,}0}{2} = 17{,}0 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 1{,}70 \text{ g. } H_2O_2.$$

Der Gehalt des jetzt fabrikmässig dargestellten Wasserstoffsuperoxydes lässt sich leicht und genau durch Titriren mit übermangansaurem Kalium bestimmen, da beide Verbindungen beim Zusammentreffen in saurer Lösung unter Sauerstoffentwickelung Reduction erleiden nach dem Vorgange:

$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,O.$$

Die Reaction vollzieht sich überaus leicht und scharf; lässt man, was im Anfange unbedenklich ist, die Permanganatlösung in vollem Strahle aus der Bürette in das Wasserstoffsuperoxyd einfliessen, so entweicht der freiwerdende Sauerstoff unter lebhaftem Aufschäumen der Flüssigkeit.

Das zur Untersuchung gelangende Wasserstoffsuperoxyd wird nicht abgewogen, sondern mit der Pipette abgemessen, wobei

man sein specifisches Gewicht mit 1,0 in Rechnung setzt. Um ein Anhalten darüber zu gewinnen, wie gross das anzuwendende Volumen etwa sein darf, wenn der Inhalt einer 50 cc. Bürette zur Titrirung ausreichen soll, hat man sich zu vergegenwärtigen, dass der Gehalt des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds 3 Proc. nicht zu übersteigen pflegt. 50 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$ entsprechen 50 · 0,0017 = 0,085 g. H_2O_2, oder

$$3 : 100 = 0{,}085 : x$$
$$x = 2{,}83 \text{ cc.}$$

käuflichem Wasserstoffsuperoxyd von 3,0 Proc. Gehalt und 1,0 specifischem Gewicht. Man wird demgemäss für jede Untersuchung 2,5 bis 3 cc. Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden haben. Dieses Volumen hebt man mit der Messpipette ab, fügt 25 cc. verdünnte Schwefelsäure zu und bewirkt die Titrirung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Becherglase. Der Gehalt wird entweder in Procenten ausgedrückt, oder nach dem Volumen Sauerstoffgas bemessen, welches 1 Volumen Wasserstoffsuperoxyd zu liefern vermag. Letzterenfalls ist zu berücksichtigen, dass das Litergewicht des Sauerstoffs 1,4292 g. beträgt.

Angewendet: 2,5 cc. Wasserstoffsuperoxyd von 1,0 specifischem Gewicht = 2,5 g. Verbraucht: 41,2 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Gefunden in 2,5 g.: 41,2 · 0,0017 = 0,07004 g. H_2O_2, entsprechend

$$2{,}5 : 0{,}07004 = 100 : x$$
$$x = 2{,}80 \text{ Proc. } H_2O_2.$$

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds vollzieht sich nach der Gleichung:

$$H_2O_2 = H_2O + O,$$

d. h. es werden bei derselben aus 34 G. Thl. Wasserstoffsuperoxyd 16 G. Thl. Sauerstoff gasförmig entwickelt. Folglich liefern die in 100 g. (= 100 cc.) der untersuchten Flüssigkeit gefundenen 2,80 g. H_2O_2.

$$34 : 16 = 2{,}80 : x$$
$$x = 1{,}3176 \text{ g. } O,$$

oder, da das Litergewicht des Sauerstoffs 1,4292 g. beträgt,

$$1{,}4292 \text{ g.} : 1000 \text{ cc.} = 1{,}3176 \text{ g.} : x \text{ cc.}$$
$$x = 921 \text{ cc. Sauerstoffgas.}$$

1 Volumen des untersuchten Wasserstoffsuperoxyds liefert 9,21 Volumina Sauerstoffgas.

B. Indirecte Oxydationsmethoden; Jod als Oxydationsagens. (Jodometrie.)

$$H = \frac{O}{2} = J = 126{,}0 \cdot - {}^{1}/_{100}\text{ N. G. } 1{,}26\text{ g. } J.$$

Die Oxydationswirkung, welche das Jod auf viele in Lösung befindliche Stoffe auszuüben vermag, beruht auf dessen Verwandtschaft zum Wasserstoff; sie gründet sich auf eine Wasserzersetzung, bei welcher der Wasserstoff an das Jod, der Sauerstoff an den oxydablen Körper übertritt, dessen Gegenwart für den Vollzug dieser Spaltung eben so nothwendig ist, wie diejenige des Jods, weil dieses allein das Wasser nicht zu zerlegen im Stande ist. Man könnte indessen, wenn man von der thatsächlich eintretenden chemischen Bindung des Sauerstoffs absieht, den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$H_2O + 2\,J = 2\,HJ + O.$$

Nicht in allen Fällen ist jedoch die Wirkung des Jods eine oxydirende; zuweilen führt dasselbe auch Spaltungen anderer Art herbei, indem es z. B. natriumentziehend auf thioschwefelsaures Natrium, wasserstoffentziehend auf Schwefelwasserstoff einwirkt. Die auf derartige Vorgänge gegründeten maassanalytischen Methoden lassen sich streng genommen nicht als Oxydationsmethoden auffassen.

Das Jod ist eine Titersubstanz von ausgezeichneten Eigenschaften. Es wirkt rasch und bestimmt, besitzt ein hohes Atomgewicht und giebt eine Lösung, die auch bei starker Verdünnung noch deutlich gelb gefärbt erscheint, so dass man diese Färbung an sich schon als Indicator zu benutzen vermag. Die Indication erreicht aber seltene Schärfe, wenn man gleichzeitig Stärkelösug hinzufügt, welche bekanntlich schon durch die kleinsten Mengen Jod intensive Blaufärbung annimmt.

Der hohe Preis des Jods ist dessen verallgemeinerter Einbürgerung als Titersubstanz etwas hinderlich gewesen. Man hat aber auch bislang mit Jodlösung von ganz unnütz hoher Concentration gearbeitet, denn bei der ausserordentlichen Schärfe der Jodreaction genügt Hundertel-Normallösung mit 1,26 g. Jod im Liter vollkommen, ja es erweist sich dieselbe sogar als ganz besonders geeignet, weil sie unbegrenzt lange haltbar ist, kein Jod abdunsten lässt und auf Kautschuk so geringe Wirkung äussert, dass man sich beim Arbeiten damit der Quetschhahnbürette bedienen kann. Empfehlenswerth ist nur, diese jederzeit mit Schwimmer zu versehen.

Für die jodometrische Messung verschiedener Art hält man folgende Flüssigkeiten vorräthig:

1) $^1/_{100}$ Jod. Reinstes Jod des Handels reibt man mit etwa 5 Proc. seines Gewichtes Jodkalium innig zusammen, bringt das Gemenge auf den Boden einer in trockenen Sand eingebetteten Porzellanschale, setzt auf diese, möglichst gut abschliessend, einen grossen mit kaltem Wasser gefüllten Glaskolben und bringt das Jod durch vorsichtig geleitetes Erhitzen des Sandbades langsam zur Sublimation. Das den Boden des gekühlten Kolbens äusserlich bedeckende, grosse Krystallblätter bildende Sublimat unterwirft man unter Zugabe von Jodkalium in gleicher Weise einer zweiten Sublimation. Das Jod kann jetzt als frei von Chlor und Brom, überhaupt als genügend rein betrachtet werden, nur haftet ihm meist noch eine geringe Menge Feuchtigkeit an. Um auch diese zu entfernen, reibt man es mit 5 bis 10 Proc. gepulvertem Calcium- oder Bariumoxyd zusammen, bringt das Gemenge auf den Boden einer tubulirten, bis zum Halse in Sand eingebetteten Retorte und bringt es in dieser sehr langsam zur Verflüchtigung. Das Sublimat, welches das Innere des Retortenhalses in Gestalt grosser Krystallblätter erfüllt, führt man mit Hilfe eines Glasstabes in eine dicht verschliessbare Glasbüchse über.

1,26 g. dieses gereinigten und getrockneten Jods bringt man in einem geräumigen Wägegläschen zur Abwägung, fügt ohne Zeitverlust 2 bis 3 g. reines Jodkalium und etwa 25 cc. Wasser zu, verschliesst das Gläschen und lässt seinen Inhalt unter zeitweiligem Umschwenken einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, damit, was ziemlich rasch erfolgt, das Jod sich auflöse. Die Lösung spült man mit Hilfe einer mit dünner Jodkaliumlösung gefüllten Spritzflasche behend in einen bereits etwas Wasser enthaltenden Literkolben über, verdünnt sie bis zur Marke und bringt sie in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche zur Aufbewahrung.

Eine auf solche Weise mit reinster Titersubstanz bereitete Jodlösung steht selbstverständlich richtig. Mit ihrer Hilfe kann man eine derselben gleichwerthige, also $^1/_{100}$ normale, Auflösung von thioschwefelsaurem Natrium, so wie unten beschrieben, darstellen. Ist man aber einmal im Besitz dieser, so kann man sich auch in der Folge die umständliche und mit beträchtlichem Verluste verbundene Reinigung des Jods ersparen und die Anfertigung der Jodlösung gleich mit käuflichem Jod, am besten

mit dem zweimal sublimirten des Handels, bewirken, wobei man etwas mehr als das $^1/_{100}$ Normalgewicht, z. B. 1,3 Jod zu 1 l. Flüssigkeit löst, deren Titer mit dem richtig stehenden $^1/_{100}$ thioschwefelsauren Natrium bestimmt und auf solche Weise die noch zuzusetzende Wassermenge findet.

2) $^1/_{100}$ Thioschwefelsaures Natrium. Das $^1/_{100}$ Normalgewicht des thioschwefelsauren Natriums, $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, beträgt 2,48 g. Diese Menge hat man einfach in kohlensäurefreiem, gut ausgekochtem Wasser zu lösen und die Lösung mit ebensolchem, selbstverständlich wieder erkaltetem Wasser auf 1 l. zu verdünnen. Dabei ist vorausgesetzt, dass das verwendete Salz sich im Zustande vollkommener Reinheit befinde.

Reines thioschwefelsaures Natrium wird erhalten, indem man das bereits als „chemisch rein" bezeichnete käufliche Präparat noch mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und es sodann mit starkem Alkohol zum feinen Pulver verreibt. Die entstandene breiige Masse bringt man auf ein Saugfilter und wäscht sie auf diesem mit reinstem Aether aus. Man setzt, wenn dies geschehen, das Durchsaugen von Luft so lange fort, bis der Aether nahezu verdunstet ist, nimmt das zarte Salzpulver vom Filter und lässt es 24 Stunden lang, lose mit Papier bedeckt, an der Luft liegen, worauf man es in einer dichtschliessenden Glasbüchse zur Aufbewahrung bringt. Es ist sehr rein und enthält bis zu 99,99 Proc. thioschwefelsaures Natrium. (C. Meineke.[1]) Deshalb eignet es sich auch zur Urprüfung einer mittelst gewöhnlichen Handelsjods dargestellten $^1/_{100}$ Jodlösung.

Ist man bereits im Besitze einer richtig stehenden $^1/_{100}$ Jodlösung, so kann man sich zur Darstellung einer gleichwerthigen Lösung von thioschwefelsaurem Natrium eines durch blosse Umkrystallisation gereinigten Salzes bedienen. Von diesem löst man dann etwa 2,50 g. (statt 2,48 g.) zu 1 l. Flüssigkeit auf, ermittelt den Titer und nimmt an dem verbliebenen, bekannten Volumen durch Zufügung der berechneten Wassermenge die Richtigstellung vor.

3) Stärkelösung. Da Zusatz von Stärkelösung die Jodreaction derartig verschärft, dass sie noch bei einer Verdünnung von 1 : 3500000 sichtbar wird, so empfiehlt sich derselbe unter allen Umständen. Doch kommt auf die Beschaffenheit der Stärke-

[1] C. Meineke, Chemiker-Ztg., 1894, S. 33.

lösung viel an und vor Allem soll diese letztere ganz klar und längere Zeit haltbar sein. Ist man auf die Anwendung roher Stärke angewiesen, so wähle man Kartoffelstärke, welche mit Jod eine viel reinere Blaufärbung giebt, als Weizenstärke, überlasse ihre wässerige Abkochung soweit möglich der Abklärung und filtrire den geklärten Theil noch durch Papier, welche letztere Operation allerdings sehr langsam verläuft und nach einiger Zeit ganz ins Stocken kommt. Deshalb ist es viel besser, sich der jetzt im Handel zu habenden löslichen Stärke zu bedienen, die mit siedendem Wasser sofort eine klare Flüssigkeit giebt und sich mit Jod prachtvoll blau färbt. Andauernde Haltbarkeit der sonst sehr zur Zersetzung neigenden Stärkelösung lässt sich nach M. Mutnianski[1] durch Zusatz von etwas Quecksilberjodid erreichen.

Eine durchaus brauchbare Stärkelösung wird erhalten, wenn man 2 g. lösliche Stärke und 0,01 g. Quecksilberjodid mit Wasser dünn verreibt und die trübe Flüssigkeit in 1 l. siedenden Wassers eingiesst, worin sie sich sofort klar auflöst.

4) $^2/_{100}$ Jodkalium. Die Jodometrie verdankt ihre Ausdehnung und ihren hohen Werth namentlich dem Umstande, dass viele Substanzen jodausscheidend auf Jodkalium wirken und dadurch indirect messbar werden. Man hat dieselben eben nur unter geeigneten Umständen mit Jodkaliumlösung zusammenzubringen und das freigewordene Jod hierauf mit thioschwefelsaurem Natrium zu titriren.

Um nun hierbei hinsichtlich der anzuwendenden Jodkaliummenge ein Anhalten zu haben, bedient man sich einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte. In Rücksicht darauf, dass das aus einem Molekül Jodkalium freigemachte Jod eines zweiten Moleküls Jodkalium bedarf, um in Lösung überzugehen, bemisst man diesen Gehalt nicht nach dem einfachen (165,0 g.), sondern nach dem doppelten (330,0 g.), Normalgewichte des Salzes, so dass also eine den oben erwähnten Maassflüssigkeiten gleichwerthige Jodkaliumlösung zweihundertel-normal herzustellen ist und 3,30 g. Jodkalium im Liter enthalten muss. Ihr eigentlicher Wirkungswerth entspricht demjenigen einer einhundertelnormalen Lösung, denn nur die eine Hälfte des darin enthaltenen Jods nimmt an der chemischen Umsetzung Theil.

---

[1] M. Mutnianski, Zeitschr. f. analyt. Chem., 36, S. 220.

5) $^2/_{10}$ Jodkalium. In gewissen Fällen erweist sich die Concentration einer $^2/_{100}$ Jodkaliumlösung als nicht ausreichend oder als unbequem, deshalb empfiehlt es sich, auch noch eine Lösung des gedachten Salzes von $^2/_{10}$ normaler Stärke vorräthig zu halten, die man durch Auflösen von 33,1 g. reinem, jodsäurefreien Jodkalium in Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit auf 1 l. bereitet.

6) Saures kohlensaures Natrium in Lösung. 50 g. des käuflichen reinen Salzes löst man in kaltem Wasser und verdünnt die Lösung auf 1 l., worauf man sie bis zur vollen Sättigung mit Kohlensäuregas behandelt. Dient als Zusatz bei Titrirungen in alkalischer Lösung.

Praktische Uebungen.

a) Die Bestimmung der Thioschwefelsäure.

$H = \frac{O}{2} = J = H_2S_2O_3 = 114{,}0 \cdot - {}^1/_{100}$ N. G. 1,14 g. $H_2S_2O_3$.

Bei der Einwirkung von Jod auf die Lösung thioschwefelsaurer Salze gehen diese in tetrathionsaure Salze über nach der Gleichung:

$$2\ Na_2S_2O_3 + 2\ J = Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ.$$

Obwohl hierbei eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels entsteht, kann man doch nicht wohl von einer eigentlichen Oxydation sprechen, vielmehr stellt sich in diesem Falle die Wirkung des Jods als eine ganz directe, auf der Bildung von Jodmetall beruhende, dar.

Die Titrirung verläuft bei Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung mit höchster Eleganz und Schärfe, indem schon der denkbar geringste Ueberschuss von Jodlösung die plötzliche Blaufärbung der Flüssigkeit herbeiführt.

Es findet die in Rede stehende Methode Anwendung zur Ermittelung des Gehaltes des käuflichen thioschwefelsauren Natriums (unterschwefligsauren Natrons), sowie zur Bestimmung der Thioschwefelsäure in der Rohsoda, der Rohsodalauge und der sog. Schwefellauge, wie sie bei der Aufarbeitung der Sodarückstände erhalten wird. Letzterenfalls sind vorhandene lösliche Carbonate und Sulfide durch vorherigen Zusatz von essigsaurem Zink zu entfernen.

Krystallisirtes unterschwefligsaures Natron enthält 5 Moleküle Krystallwasser, sein Normalgewicht ist demnach 248. Angewendet: 2,48 g. des

Salzes. Die Lösung desselben auf 1 l. verdünnt, hierauf 25 cc. der Flüssigkeit mit $^1/_{100}$ Jod titrirt. Verbraucht: 24,21 cc. Gefunden:

$$25 : 100 = 24{,}21 : x$$
$$x = 96{,}84 \text{ Proc. } Na_2S_2O_3 + 5\ H_2O.$$

b) Die Bestimmung der schwefligen Säure.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{SO_2}{2} = \frac{64{,}0}{2} = 32{,}0 = \cdot\ -\ ^1/_{100}\text{ N. G. } 0{,}32\text{ g. } SO_2.$$

Schweflige Säure, die man allgemein als Anhydrid (Schwefeldioxyd) in Rechnung zu setzen pflegt, wird durch Jodlösung zu Schwefelsäure oxydirt nach dem Vorgange:

$$SO_2 + 2\ H_2O + 2\ J = H_2SO_4 + 2\ HJ.$$

Befindet sich die schweflige Säure im freien Zustande, so ist, wie schon R. Bunsen angegeben hat, die Oxydation nur dann eine vollständige, wenn die Lösung so weit verdünnt ist, dass ihr Gehalt nicht mehr als etwa 0,04 Proc. SO_2 beträgt. Die Ursache dieses auffallenden Verhaltens ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen[1]; nach J. Volhard ist sie auf eine theilweise Spaltung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel zurückzuführen, welche durch die blosse Gegenwart des entstandenen, hier als Contactsubstanz wirkenden Jodwasserstoffs bedingt wird und die sich zwar mit zunehmender Verdünnung vermindert, aber selbst in der verdünntesten Lösung nicht gleich Null ist.

Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure wird jedoch bei jedem Concentrationsgrade glatt und ohne jede Nebenreaction herbeigeführt, wenn man die jodometrische Messung in alkalischer Lösung vornimmt. Demgemäss setzt man der zu titrirenden Flüssigkeit saures kohlensaures Natrium bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zu. Für diesen und andere ähnliche Zwecke bedient man sich der oben unter 6 erwähnten Lösung mit 50 g. saurem kohlensaurem Natrium im Liter.

Flüssigkeiten, welche schweflige Säure oder auch andere Gase lose gebunden gelöst enthalten, pflegt man nicht abzuwägen, sondern mittelst der Pipette abzumessen, nachdem man durch das Aräometer ihr specifisches Gewicht bestimmt hatte.

[1] R. Finkener, Rose, Handb. d. analyt. Chemie, 6. Aufl., II, S. 937; G. Topf, Zeitschr. f. analyt. Chem., 26, S. 281; J. Volhard, Ann. d. Chem., 242, S. 93.

Da aber das darin enthaltene Gas sehr zur Abdunstung neigt, so darf man die Füllung der Pipette nicht durch Ansaugen, sondern man muss sie durch Aufsteigenlassen der Flüssigkeit bewirken, zu welchem Zwecke man sich einer hochstehenden Flasche mit Abflussrohr am Boden oder einer Blaseflasche bedienen kann, welche das Untersuchungsobject aufnimmt und auf deren Steigrohr die Pipette mittelst kurzer Schlauchverbindung aufgesetzt wird. Man treibt die Flüssigkeit bis etwas über die Marke empor, schliesst sodann die Pipette mit dem Zeigefinger, löst sie aus der Schlauchverbindung und lässt den angesaugten Ueberschuss abtropfen, bis die Marke eben erreicht ist. Die solchergestalt zur Abmessung gebrachte Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von saurem kohlensaurem Natrium ausfliessen, in welcher die schweflige Säure sogleich zur Bindung gelangt. Den durch die hinterherige Titrirung mit Jodlösung gefundenen Gehalt bringt man entweder in Grammen pro Liter, oder in Gewichtsprocenten zum Ausdruck.

Bestimmung des Gehaltes der wässrigen schwefligen Säure. Man hat sich zunächst zu vergegenwärtigen, welches Volumen der zu untersuchenden Lösung in Anwendung gebracht werden darf, wenn der Inhalt einer 50 cc. Bürette bei der Titrirung ausreichen soll. Bei mittler Temperatur absorbirt (Anhang, Tab. 9) 1 l. Wasser 47,2760 l. schweflige Säure. Da (Anhang, Tab. 10) 1 l. schwefligsaures Gas 2,8611 g. wiegt, so würden, wenn man die bei der Absorption eintretende Volumenveränderung als unwesentlich ausser Betracht lässt, in 1 l. bei 15° gesättigter wässriger schwefliger Säure $47{,}2760 \cdot 2{,}8611 =$ 135,26 g. SO_2 gelöst enthalten sein.

50 cc. $^1/_{100}$ Jod oxydiren 0,016 g. SO_2; mithin ergiebt sich das zur Titrirung zu verwendende Volumen wässriger schwefliger Säure aus der Proportion:

$$135{,}26 : 1000 = 0{,}016 : x$$
$$x = 0{,}1183 \text{ cc.}$$

Das auf solche Weise berechnete Volumen rundet man auf 0,1 cc. ab, entnimmt der zu untersuchenden wässrigen schwefligen Säure in Wirklichkeit aber ein Vielfaches desselben, z. B. 10 cc., indem man diese in der Pipette aufsteigen und nach erfolgter Einstellung auf die Marke in einen Literkolben ausfliessen lässt, in welchen man vorher schon 25 cc. saures kohlensaures Natrium gebracht hatte. Man verdünnt nun auf 1 l., mischt gut durch

und unterwirft 10 cc. der verdünnten Flüssigkeit, entsprechend 0,1 cc. der ursprünglichen, der Titrirung mit $^1/_{100}$ Jodlösung.

Die untersuchte schweflige Säure zeigte 1,0213 specifisches Gewicht. Angewendet: 0,1 cc. = 0,10213 g. Verbraucht: 12,3 cc. $^1/_{100}$ Jod. Gefunden in 0,1 cc.: 12,3 · 0,00032 = 0,003936 g. SO_2, entsprechend 3,85 Proc. Das Litergewicht der gasförmigen schwefligen Säure beträgt 2,8611 g., somit entsprechen die in 1 l. der untersuchten Flüssigkeiten gefundenen 39,36 g. SO_2

$$2{,}8611 : 1 = 39{,}36 : x$$
$$x = 13{,}8 \text{ l. gasförm. } SO_2.$$

Bestimmung des Gehaltes der zur Cellulosefabrikation dienenden Sulfitlauge an schwefliger Säure. In ähnlicher Weise, wie vorstehend beschrieben, nimmt man auch die Untersuchung der zur Darstellung der sog. Sulfit-Cellulose dienenden Lauge vor, welche letztere als eine Auflösung von saurem schwefligsaurem Calcium in schwefliger Säure aufgefasst werden kann. Handelt es sich hierbei darum, auch das Verhältniss festzustellen, in welchem Calciumsulfit und freie schweflige Säure zu einander stehen, so macht sich noch eine zweite Titrirung, die alkalimetrische Messung der neutralisirbaren schwefligen Säure, nöthig.

Zunächst muss die Sulfitlauge verdünnt werden. Man lässt beispielsweise 25 cc. derselben in einer Pipette aufsteigen, führt sie in einen vorher zur Hälfte mit luftfreiem Wasser gefüllten 500 cc.-Kolben über, füllt bis zur Marke auf und mischt gehörig durch.

1) Bestimmung der Gesammt-Schwefligen Säure. 5 cc. der verdünnten = 0,25 cc. der ursprünglichen Lauge titrirt man nach Zusatz von etwas saurem kohlensaurem Natrium unter Zugabe von Stärkelösung mit $^1/_{100}$ Jod.

Angewendet: 0,25 cc. Sulfitlauge von 1,0435 specifischem Gewicht. Verbraucht: 37,00 cc. $^1/_{100}$ Jod. Gefunden in 0,25 cc. Lauge: 37,00 · 0,00032 = 0,01184 g. SO_2. 1 l. Lauge enthält:

$$0{,}25 : 0{,}01184 = 1000 : x$$
$$x = 47{,}36 \text{ g. Gesammt-} SO_2,$$

oder, da 1 l. 1043,5 g. wiegt, 4,54 Proc. SO_2.

2) Bestimmung der neutralisirbaren schwefligen Säure. Die neutralisirbare schweflige Säure umfasst denjenigen Theil der Gesammt-Schwefligen Säure, welcher

a) zur Ueberführung des neutralen in saures Sulfit erforderlich war,

b) im freien Zustande vorhanden ist.

50 cc. der verdünnten = 2,5 cc. der ursprünglichen Lauge titrirt man unter Anwendung von Phenolphtaleïn (nicht Methylorange) als Indicator mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Durch Subtraction des gefundenen Gehalts von dem unter 1 ermittelten Gehalt an Gesammt-Schwefliger Säure erfährt man die Säuremenge, welche als Monosulfit vorhanden gedacht werden kann. Derselben gleich ist der Betrag an schwefliger Säure, welcher zur Ueberführung des neutralen in saures Sulfit nöthig war, den Rest bildet die in freiem Zustande anwesende schweflige Säure.

Angewendet: 2,5 cc. Sulfitlauge von 1,0435 specifischem Gewicht. Verbraucht: 24,00 cc. $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd. Gefunden in 2,5 cc. Lauge: 24,00 · 0,0032 = 0,0768 g. SO_2. 1 l. Lauge enthält:

$$2{,}5 : 0{,}0768 = 1000 : x$$
$$x = 30{,}72 \text{ g. neutralisirbare } SO_2,$$

oder, da 1 l. 1043,5 wiegt, 2,94 Proc. SO_2.

Hiernach vertheilt sich die in der untersuchten Sulfitlauge gefundene schweflige Säure folgendermaassen:

Als Monosulfit vorhanden (47,36 — 30,72 =)	16,64 g. im l.	= 1,60 Proc.
Zur Ueberführung des neutralen in saures Sulfit erforderlich	16,64 „ „ „	= 1,60 „
Als freie schweflige Säure vorhanden	14,08 „ „ „	= 1,34 „
Gesammt-Schweflige Säure	47,36 g. im l.	= 4,54 Proc.

Oder:

Als saures Sulfit vorhanden (16,64 + 16,64 =)	33,28 g. im l.	= 3,20 Proc.
Als freie schweflige Säure vorhanden	14,08 „ „ „	= 1,34 „
Gesammt-Schweflige Säure	47,36 g. im l.	= 4,54 Proc.

Oder endlich:

Von der in der Sulfitlauge gefundenen schwefligen Säure verhalten sich mit Bezug auf den Holzkochprocess

Chemisch unwirksam (als Monosulfit vorhanden)	16,64 g. im l.	= 1,60 Proc.
Chemisch wirksam (zur Ueberführung des neutralen in saures Sulfit erforderlich und als freie schweflige Säure vorhanden (16,64 + 14,08 =)	30,72 „ „ „	= 2,94 „
Gesammt-Schweflige Säure	47,36 g. im l.	= 4,54 Proc.

Untersuchung der bei der Cellulosefabrikation abfallenden Kochlauge. Die beim Kochen des Holzes mit der Lösung des sauren schwefligsauren Calciums entstehende, an organischen Stoffen reiche Kochlauge lässt sich nicht direct mit

Jodlösung titriren, weil diese nicht allein auf die darin enthaltene schweflige Säure, sondern auch auf die organische Substanz, insbesondere auf die vorhandenen Aldehyde und Ketone, oxydirend einwirkt. Infolgedessen findet erst rasch, dann langsamer, jedenfalls aber andauernd, ein Bleichen der momentan eingetretenen Jodstärke-Bläuung statt, so dass es unmöglich ist, den Endpunkt mit Bestimmtheit zu erreichen. Man ist deshalb gezwungen, die schweflige Säure vor ihrer Bestimmung auszutreiben und sie durch eine alkalische Flüssigkeit wieder zu binden; da aber hierbei ein kleiner Theil der aldehydartigen Verbindungen zur Mitverflüchtigung gelangt, so müssen diese, ehe man die Titrirung vornimmt, durch kurzes Kochen der entstandenen Lösung wieder entfernt werden. Von der in Gestalt von Sulfitlauge zum Kochprocess verwendeten schwefligen Säure findet sich nur ein Theil in der Kochlauge wieder vor, ein anderer ist in neue Verbindungsformen übergegangen. Man kann unterscheiden:

1) Durch blosses Kochen austreibbare schweflige Säure,
2) durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure austreibbare schweflige Säure.
3) nicht austreibbare schweflige Säure.

1) Durch blosses Kochen austreibbare schweflige Säure. Dieselbe umfasst den Theil der schwefligen Säure, welcher im freien Zustande vorhanden ist, sowie denjenigen, welcher zur Ueberführung des neutralen Sulfits in saures erforderlich gewesen war. Ihre Bestimmung erfolgt auf die Weise, dass man ein bestimmtes Volumen, z. B. 25 cc., Kochlauge in den S. 23 beschriebenen Destillirapparat bringt, die Vorlage mit 25 cc. saurem kohlensaurem Natrium beschickt und die zu untersuchende Flüssigkeit etwa eine Viertelstunde lang zum Sieden erhitzt, während man gleichzeitig einen langsamen Strom von Kohlensäuregas durch den Apparat leitet. Nach erfolgter Austreibung der schwefligen Säure spült man den Inhalt der Vorlage in ein kleines Becherglas über und erhitzt ihn behufs Entfernung der mit übergegangenen flüchtigen organischen Verbindungen kurze Zeit zum Kochen. Sodann lässt man abkühlen und verdünnt die Flüssigkeit in einem Messkolben auf 250 cc. 25 cc. der verdünnten Lösung = 2,5 c der ursprünglichen Kochlauge, säuert man mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure an, setzt saures kohlensaures Natrium bis zum Wiedereintritt der alkalischen Reaction zu und titrirt hierauf mit $^1/_{100}$ Jod.

Angewendet: 2,5 cc. Kochlauge von 1,0430 specifischem Gewicht. Verbraucht: 35,30 cc. $^1/_{100}$ Jod. Gefunden in 2,5 cc. Lauge: 35,30 · 0,00032 = 0,011296 g. SO_2. 1 l. Lauge enthält:

$$2{,}5 : 0{,}011296 = 1000 : x$$

x = 4,52 g. durch blosses Kochen austreibbare schweflige Säure, oder, da 1 l. Lauge 1043,0 g. wiegt, 0,43 Proc.

2) Durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure austreibbare schweflige Säure. Dieselbe entspricht dem Theil der schwefligen Säure, den man sich in Gestalt von Monosulfit in der Lauge zu denken hat. Zu seiner Bestimmung erhitzt man weitere 25 cc. Kochlauge in der unter 1 beschriebenen Weise, diesmal jedoch unter Zusatz von 5 bis 10 cc. Chlorwasserstoffsäure, etwa eine halbe Stunde lang im Kohlensäurestrom. Schwefelsäure darf nicht zur Zersetzung des Sulfits verwendet werden, weil sie schwärzend auf die organische Substanz einwirkt und dabei eine theilweise Reduction zu schwefliger Säure erleidet, so dass der Gehalt zu hoch gefunden wird. Den Inhalt der Vorlage erhitzt man behufs Austreibung der mit übergegangenen Aldehyde kurze Zeit zum Kochen und verdünnt ihn nach dem Erkalten auf 250 cc. 10 cc. der verdünnten Lösung, = 1 cc. der ursprünglichen Lauge, säuert man mit Salzsäure eben an, fügt saures kohlensaures Natrium bis zum Wiedereintritt der alkalischen Reaction zu und titrirt mit $^1/_{100}$ Jod. Von dem gefundenen Gehalt ist der unter 1 ermittelte in Abzug zu bringen.

Angewendet: 1 cc. Kochlauge von 1,0430 specifischem Gewicht. Verbraucht: 27,63 cc. $^1/_{100}$ Jod. Gefunden in 1 l. Lauge:

$$1 : (27{,}63 \cdot 0{,}00032) = 1000 : x$$

$$x = 8{,}84 \text{ g.},$$

d. i. nach Abzug der unter 1 gefundenen 4,52 g. = 4,32 g. = 0,41 Proc. durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure austreibbare schweflige Säure.

3) Nicht austreibbare schweflige Säure. Etwa die Hälfte der in der Kochlauge enthaltenen schwefligen Säure ist in Gestalt sehr beständiger organischer Verbindungen vorhanden und lässt sich überhaupt nicht titrimetrisch bestimmen. Nach A. Frank[1] sind diese Verbindungen nicht, wie man bisher anzunehmen geneigt war, Sulfinsäuren, sondern gepaarte Schwefelsäuren, welche zum grossen Theile der Reihe der Aetherschwefelsäuren angehören, daneben aber auch vielleicht aus kleineren

[1] A. Frank, Papier-Zeitung, 1887, No. 60, 61, 63.

Mengen von Sulfonsäuren der aromatischen Reihe bestehen. Die Bestimmung derartiger Verbindungen, oder vielmehr die Bestimmung der schwefligen Säure, aus der sie entstanden, muss auf gewichtsanalytischem Wege erfolgen. Da aber die mit organischen Verbindungen gepaarten Schwefelsäuren lösliche Bariumsalze bilden, so ist ihre Ueberführung in wägbares Bariumsulfat nur nach Zerstörung aller organischen Substanz möglich.

25 cc. Kochlauge verdünnt man auf 250 cc., pipettirt von der verdünnten Lösung 25 cc. = 2,5 cc. der ursprünglichen Lauge in eine kleine Platinschale, setzt 1 g. salpetersaures Kalium und 5 g. kohlensaures Kalium zu und verdampft auf dem Sandbade zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man über der Flamme des Gasbrenners erst sehr vorsichtig, später, wenn das eintretende schwache Verglimmen vorüber, stärker, zuletzt bis zum vollen Glühen und theilweisen Schmelzen. Die Schmelze, welche, wenn der Salpeterzusatz genügt hatte, vollkommen weiss sein muss, löst man in Wasser, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, säuert sie unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase ziemlich stark mit Salzsäure an und verdampft sie nach Austreibung der Kohlensäure auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Salzrückstand löst man in Wasser, fügt etwas Salzsäure zu und fällt die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure bei Siedhitze mit Chlorbarium. Das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Bariums ergiebt bei der Multiplication mit 0,2752 dasjenige der in der Kochlauge enthaltenen Gesammt-Schwefligen Säure und durch Subtraction der unter 1 und 2 gefundenen Beträge von demselben erfährt man den Gehalt an nicht austreibbarer schwefliger Säure.

Angewendet: 2,5 cc. Kochlauge von 1,0430 specifischem Gewicht. Erhalten: 0,1646 g. schwefelsaures Barium. Gefunden in 1 l. Lauge:

$$2{,}5 : (0{,}1646 \cdot 0{,}2752) = 1000 : x$$

$$x = 18{,}12 \text{ g.},$$

d. i. nach Abzug der unter 1 und 2 gefundenen 8,84 g. = 9,28 g. = 0,89 Proc. nicht austreibbare schweflige Säure.

Somit hat die untersuchte Kochlauge an schwefliger Säure enthalten:

1) Durch blosses Kochen austreibbare schweflige Säure (freie und zur Bildung von saurem Sulfit erforderliche schweflige Säure) . . . . . 4,52 g. im l. = 0,43 Proc.
2) Durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure austreibbare schweflige Säure (als Monosulfit vorhandene schweflige Säure) . . . 4,32 „ „ „ = 0,41 „

3) Nicht austreibbare schweflige Säure (in Aetherschwefelsäuren und Sulfonsäuren übergegangene schweflige Säure)	9,28 g. im l. = 0,89 Proc.
Gesammt-Schweflige Säure	18,12 g. im l. = 1,73 Proc.

Da ferner die als Monosulfit vorhandene schweflige Säure ihr gleiches Gewicht schwefliger Säure bedarf, um saures Sulfit zu bilden, so waren in 1 l. Lauge 4,52 — 4,32 = 0,20 g., entsprechend nahezu 0,02 Proc. freie schweflige Säure enthalten.

c) Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

$$H = \frac{O}{2} = J = \frac{H_2S}{2} = \frac{34{,}0}{2} = 17{,}0 \cdot - {}^1/_{100}\text{ N. G. } 0{,}17\text{ g. } H_2S.$$

Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung wird durch Jod unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefel zerlegt, welch letzterer den Eintritt einer milchigen Trübung herbeiführt:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S.$$

Die Umsetzung verläuft völlig glatt, wenn man die zu titrirende Flüssigkeit mit saurem kohlensaurem Natrium alkalisch macht. Auch kann man diese in einen gemessenen Ueberschuss von Jodlösung einfliessen lassen und hierauf die Rücktitrirnng mit thioschwefelsaurem Natrium vornehmen. Durch die entstehende bläuliche Schwefeltrübung darf man sich nicht beirren lassen, mit der am Ende der Reaction plötzlich auftretenden Jodstärkefärbung ist sie gar nicht zu verwechseln.

In gleicher Weise bewirkt man die Bestimmung von Sulfiden, entweder, soweit sie löslich sind, direct, oder aber durch Zerlegung derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in dem S. 23 abgebildeten Apparat, Austreibung des entstandenen Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen, Auffangen in saurem kohlensaurem Natrium und Titriren mit ${}^1/_{100}$ Jod.

Um beispielsweise den Gehalt des Schwefelwasserstoffwassers zu bestimmen, wird man sich vor Allem darüber klar zu machen haben, welches Volumen desselben in Anwendung zu bringen ist, wenn der Inhalt einer 50 cc.-Bürette bei der Titrirung ausreichen soll. Bei mittler Temperatur absorbirt (Anhang, Tab. 9) 1 l. Wasser 3,2326 l. Schwefelwasserstoff; da nun (Anhang, Tab. 10) das Litergewicht desselben 1,5215 g. beträgt, so würden in 1 l. bei 15° gesättigten Schwefelwasserstoffwassers $3{,}2326 \cdot 1{,}5215 = 4{,}92$ g. H_2S gelöst enthalten sein.

50 cc. $^1/_{100}$ Jod zersetzen 0,0085 g. Schwefelwasserstoff; mithin ergiebt sich das zur Titrirung zu verwendende Volumen Schwefelwasserstoffwasser zu

$$4{,}92 : 1000 = 0{,}0085 : x$$
$$x = 1{,}7276 \text{ cc.}$$

Das auf solche Weise berechnete Volumen rundet man auf 2,0 cc. ab, entnimmt dem zu untersuchenden Schwefelwasserstoffwasser in Wirklichkeit aber ein Vielfaches desselben, z. B. 20 cc., indem man diese in der Pipette aufsteigen und nach erfolgter Einstellung auf die Marke in einen 500 cc.-Kolben ausfliessen lässt, in welchen man vorher schon 25 cc. saures kohlensaures Natrium gebracht hatte. Man verdünnt nun auf $^1/_2$ l., mischt gut durch und unterwirft 25 cc. der verdünnten Flüssigkeit, entsprechend 1,0 cc. der ursprünglichen, der Titrirung mit $^1/_{100}$ Jodlösung.

Angewendet: 1,0 cc. Schwefelwasserstoffwasser vom specifischen Gewicht 1,0 = 1,0 g. Verbraucht: 18,2 cc. $^1/_{100}$ Jod. Gefunden in 1,0 cc. 18,2 · 0,00017 = 0,003094 g. H_2S, entsprechend 0,3094 Proc. Das Litergewicht des gasförmigen Schwefelwasserstoffs beträgt 1,5215 g., somit entsprechen die in 1 l. der Flüssigkeit gefundenen 3,094 g. H_2S.

$$1{,}5215 : 1 = 3{,}094 : x$$
$$x = 2{,}03 \text{ l. gasförm. } H_2S.$$

d) Die Bestimmung der arsenigen Säure.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{As_2O_3}{4} = \frac{197{,}0}{4} = 49{,}25 \cdot \text{— } ^1/_{100} \text{ N. G. } 0{,}4925 \text{ g. } As_2O_3.$$

Die arsenige Säure, welche man als Anhydrid (Arsentrioxyd) in Rechnung zu setzen pflegt, wird durch Jodlösung in Arsensäure übergeführt. Der Vorgang entspricht, wenn man zu besserer Veranschaulichung auch die Arsensäure als Anhydrid einsetzt, nachstehender Gleichung:

$$As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J = As_2O_5 + 4\,HJ.$$

Rasch und vollständig vollzieht sich diese Oxydation nur in alkalischer Lösung und diese stellt man unter Anwendung von saurem kohlensaurem Natrium dar, weil dieses ohne Einwirkung auf Jodstärke ist. Da sich jedoch arsenige Säure in Wasser, wie in saurem kohlensaurem Natrium nur schwierig löst, so bewirkt man ihre Auflösung durch Kochen mit Kalilauge, entfernt das überschüssige Kaliumhydroxyd durch Neutralisation mit Salzsäure und macht die Flüssigkeit nun erst mit saurem kohlensaurem Natrium alkalisch.

In gleicher Weise lassen sich auch antimonige Säure und Zinnoxydul mit Jod titriren, nur ist es nöthig, deren Lösungen, bevor man sie alkalisch macht, mit weinsaurem Natrium zu versetzen.

Die Bestimmung der arsenigen Säure findet namentlich in den Fällen Anwendung, wo es sich um die Untersuchung von Röstproducten, wie z. B. Arsen- oder Giftmehl, Flugstaub u. s. w., handelt. Man erwärmt dann 0,4925 g. der Substanz mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium (S. 94) so lange, bis die anfänglich trocken und unbenetzt obenauf schwimmende arsenige Säure gänzlich verschwunden ist. Der verbleibende, oft dunkelfarbige, aus Russ, Eisenoxyd, Thon, Sand u. a. m. bestehende Rückstand braucht nicht abfiltrirt zu werden; man lässt die Lösung abkühlen, spült sie in einen Halbliterkolben, verdünnt sie darin auf mindestens 100 cc. und setzt, um etwa gebildetes neutrales Natriumcarbonat zu zerstören, einige Tropfen Salzsäure zu, so dass Kohlensäureentwickelung bemerkbar wird. Nach weiterem Zusatz von 50 cc. saurem kohlensaurem Natrium verdünnt man auf 500 cc. Man würde nun, wenn die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung die Procente arseniger Säure unmittelbar ausdrücken soll, den zehnten Theil der verdünnten Lösung, also 50 cc., der Titrirung zu unterwerfen haben; da aber die arsenhaltigen Röstproducte sehr hochhaltig zu sein pflegen, so begnügt man sich, um mit einer 50 cc.-Bürette auszukommen, mit der Hälfte dieses Volumens, so dass also 1 cc. $^1/_{100}$ Jod 2 Proc. As_2O_3 entspricht.

Angewendet: 0,02475 g. Arsenmehl. Verbraucht: 34,92 cc. $^1/_{100}$ Jod. Gefunden: 34,92 · 2 = 79,84 Proc. As_2O_3.

e) Die Bestimmung des Chlors und der chlorentwickelnden Substanzen.

$$H = \frac{O}{2} = J = Cl = 35{,}5 \cdot - {}^1/_{100}\text{ N. G. } 0{,}355\text{ g. } Cl.$$

So wie sich die Thioschwefelsäure durch Jodlösung mit ausserordentlicher Schärfe messen lässt (S. 94), so kann man umgekehrt freies Jod durch thioschwefelsaures Natrium titrimetrisch bestimmen. Dadurch wird aber auch, was besonders wichtig ist, die Bestimmung derjenigen Substanzen möglich, welche die Zersetzung der Jodide unter Abscheidung von Jod herbeiführen, also namentlich die Bestimmung des Chlors, sowie

diejenige der zahlreichen höheren Oxyde, welche chlorentbindend auf Chlorwasserstoffsäure einwirken.

Wird z. B. zu einer Lösung von Jodkalium Chlorwasser gesetzt, oder wird Chlorgas in dieselbe geleitet, oder wird ihr endlich eine chlorentwickelnde Mischung zugefügt, so scheidet sich eine dem Chlor äquivalente Menge Jod ab:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Erfordert die Entbindung des Chlors Wärme, so muss man dieselbe gesondert vornehmen und das Gas aus dem Entwickelungsapparate in eine mit Jodkalium beschickte Vorlage überführen, in welcher es unter Freiwerden von Jod zur Absorption gelangt. Auf solche Weise kann man die Bestimmung der Chlorsäure, der Chromsäure, des Mangansuperoxyds u. a. m. vornehmen. In allen diesen Fällen wird das Untersuchungsobject in einer zum Normalgewichte des gesuchten Körpers in Beziehung stehenden Menge abgewogen und das dadurch direct oder indirect in Freiheit gesetzte Jod mit $^1/_{100}$ thioschwefelsaurem Natrium gemessen.

Bestimmung des Chlorgehaltes des Chlorwassers. Um zunächst ein Anhalten darüber zu gewinnen, welches Volumen Chlorwasser zur Untersuchung verwendet werden darf, wenn der Inhalt einer 50 cc.-Bürette bei der Titrirung ausreichen soll, hat man zu berücksichtigen, dass (Anhang, Tab. 9) 1 l. Wasser bei mittler Temperatur 2,3681 l. Chlorgas zu absorbiren vermag, was, da 1 l. Chlorgas (Anhang, Tab. 10) 3,1674 g. wiegt, $2{,}3681 \cdot 3{,}1674 = 7{,}50$ g. *Cl* entsprechen würde. Da ferner 50 cc. $^1/_{100}$ Jod 0,01775 g. Chlor entsprechen, so würden für eine Titrirung

$$7{,}50 : 1000 = 0{,}01775 : x$$
$$x = 2{,}3667 \text{ cc. Chlorwasser}$$

verwendet werden können, auf welche dann auch 50 cc. $^2/_{100}$ Jodkalium (oder statt dessen 5 cc. $^2/_{10}$ Jodkalium) in Anwendung zu bringen wären. Man rundet jenes Volumen auf 2 cc. ab, bringt aber statt dessen ein Vielfaches desselben, z. B. 20 cc. Chlorwasser, durch Aufsteigenlassen in der Pipette zur Abmessung und lässt dasselbe in einen 250 cc.-Kolben ausfliessen, in welchen man schon vorher 50 cc. $^2/_{10}$ Jodkalium gebracht hatte. Hierauf verdünnt man bis zur Marke und unterwirft 25 cc. der verdünnten Lösung, entsprechend 2 cc. des ursprünglichen Chlorwassers, der Titrirung mit $^1/_{100}$ thioschwefelsaurem Natrium.

Angewendet: 2,0 cc. Chlorwasser von 1,0 specifischem Gewicht = 2,0 g. Verbraucht: 34,4 cc. $^1/_{100}$ $Na_2S_2O_3$. Gefunden in 2 cc. : 34,4 · 0,000355 = 0,012212 g. *Cl*, entsprechend 0,6106 Proc. Das Litergewicht des gasförmigen Chlors beträgt 3,1674 g., somit entsprechen die in 1 l. Chlorwasser gefundenen 6,106 g. *Cl*.

$$3{,}1674 : 1 = 6{,}106\ x$$
$$x = 1{,}93 \text{ l. gasförm. } Cl.$$

Untersuchung des Chlorkalks auf seinen Gehalt an wirksamem Chlor. Der Gehalt des Chlorkalks wird bekanntlich in Procenten wirksamen Chlors ausgedrückt, d. h. desjenigen Chlors, welches Säuren daraus freimachen. An Stelle dieses Chlors tritt nun eine äquivalente Menge Jod, wenn man diese Zerlegung des Chlorkalks bei gleichzeitiger Gegenwart von Jodkalium vornimmt:

$$Ca\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases} + 2\,HCl + 2\,KJ = CaCl_2 + 2\,KCl + H_2O + 2\,J.$$

Auf diese Umsetzung hat Rud. Wagner eine Methode der Chlorkalkprüfung gegründet, welcher, obwohl sie von Fr. Mohr ungerechtfertigterweise verworfen worden ist, thatsächlich die grösste Genauigkeit zugesprochen werden muss. Nur darf man nicht, wie Fr. Mohr dies gethan, um an Jod zu sparen, die austitrirte jodwasserstoffhaltige Flüssigkeit für eine zweite und dritte Chlorkalkuntersuchung benutzen wollen, weil dann allerdings die gebildete Tetrathionsäure Anlass zum Eintritt störender Nebenreactionen giebt.

Da Chlorkalk stark hygroscopisch ist, so muss bei demselben die Probenahme mit möglichster Schnelligkeit erfolgen. Man öffnet den oberen Fassboden, schiebt die äussere Schicht zur Seite und entnimmt die Probe mit Hilfe eines Löffels oder auch der blossen Hand aus möglichster Tiefe der Fassfüllung, um sie unverweilt in einem Pulverglase zum Abschluss zu bringen. Die Untersuchung soll womöglich sogleich erfolgen; lässt sich die Aufbewahrung der Probe nicht umgehen, so wähle man für dieselbe einen kühlen und dunklen Ort.

3,55 g. des zu untersuchenden Chlorkalks zerreibt man in einem kleinen Porzellanmörser unter Zugabe von wenig Wasser zu einem völlig gleichmässigen, zarten Brei, verdünnt diesen unter fortgesetztem Reiben mit mehr Wasser zur Milch, spült letztere unter Anwendung eines Trichters in einen Literkolben und füllt zur Marke auf. Von der gut durchgemischten trüben Lösung unterwirft man 10 cc. = 0,0355 g. Chlorkalk der Titri-

rung mit $^1/_{100}$ thioschwefelsaurem Natrium, nachdem man vorher 50 cc. $^2/_{100}$ Jodkalium und dann einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hatte. Der angegebene Jodkaliumzusatz ist etwas reichlich bemessen, denn da der Chlorkalk den Gehalt von 40 Proc. wirksamem Chlor nicht oder doch nur ganz ausnahmsweise erreicht, so würden auch schon 40 cc. $^1/_{100}$ Jodkalium genügen. Zusatz von Stärkelösung beim Titriren ist unter allen Umständen empfehlenswerth. Die verbrauchten Cubikcentimeter Titerflüssigkeit entsprechen dem Gehalte des Chlorkalks in Procenten wirksamen Chlors.

Angewendet: 0,0355 g. Chlorkalk, 50 cc. $^2/_{100}$ *KJ*, 5 Tropfen *HCl*. Verbraucht: 33,8 cc. $^1/_{100}$ $Na_2S_2O_3$. Gefunden: 33,8 Proc. wirksames *Cl*.

Untersuchung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Mangansuperoxyd. Wie G. Lunge[1] gezeigt hat, löst sich das durch Fällung erhaltene Mangansuperoxyd, z. B. Weldon-Schlamm, in einem Gemisch von Jodkalium und Salzsäure auf das Leichteste unter Jodabscheidung auf. W. Diehl[2] hat dies nicht allein bestätigt, sondern das nämliche Verhalten auch an der Chromsäure und deren Salzen beobachtet. Beide Körper, und ebenso auch die höheren Oxyde anderer Elemente, lassen sich deshalb in gleicher Weise jodometrisch bestimmen, wie dies vorstehend bei der Gehaltsermittelung des Chlorkalks angegeben worden ist. Soll diese Methode auf die Untersuchung von Bleisuperoxyd oder Mennige Anwendung findet, so hat man der Abscheidung unlöslicher Bleisalze durch Zusatz einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammonium vorzubeugen; dem störenden Einfluss, welchen die Gegenwart von Eisenoxyd ausüben könnte, begegnet man dadurch, dass man zur Ansäuerung der Flüssigkeit nicht Chlorwasserstoffsäure, sondern Essigsäure verwendet.

Minder leicht erfolgt dagegen die Umsetzung dichter, natürlicher Superoxyde, wie z. B. diejenige des Braunsteins, mit angesäuerter Jodkaliumlösung und deshalb ist es, wenn es sich um deren Untersuchung handelt, vorzuziehen, sich des folgenden, von R. Bunsen angegebenen Destillationsverfahrens zu bedienen.

Ungefähr 0,1 g. des feingepulverten und getrockneten Braunsteins (vgl. S. 79) bringt man in das Zersetzungskölbchen des S. 23 abgebildeten Apparates, beschickt die Vorlage mit 25 cc.

---

[1] G. Lunge, Dingl. pol. J. 235, S. 300.

[2] W. Diehl, Dingl. pol. J. 246, S. 196.

$^2/_{10}$ Jodkaliumlösung, die Pipette mit wenig rauchender Salzsäure und bewirkt nach dem Ausfliessen der Säure durch Erwärmen bei geschlossenem Quetschhahn die Austreibung des Chlors und seine Ueberführung in die Vorlage. Zuletzt saugt man mittelst eines Aspirators bei geöffnetem Quetschhahn kurze Zeit Luft durch den Apparat. Den Inhalt der Vorlage verdünnt man auf 250 cc. und unterwirft davon 25 cc. der Titrirung mit $^1/_{100}$ thioschwefelsaurem Natrium, von dem 1 cc. 0,000435 g. MnO_2 entspricht.

Angewendet: 0,1101 g. Braunstein und 25 cc. $^2/_{10}$ *KJ*. Verdünnt auf 250 cc., davon titrirt 25 cc., entsprechend 0,01101 g. Braunstein. Verbraucht: 19,9 cc. $^1/_{100}$ $Na_2S_2O_3$. Gefunden in 0,01101 g. Braunstein: 19,9 · 0,000435 = 0,0086565 g. = 78,62 Proc. MnO_2.

3. Die Reductionsmethoden.

A. Arsenige Säure als Reductionsagens. (Chlorometrie.)

$$H = \frac{O}{2} = \frac{As_2O_3}{4} = \frac{197{,}0}{4} = 4925 \cdot — \ ^1/_{10} \text{ N. G. } 4{,}925 \text{ g. } As_2O_3.$$

Die oben (S. 103) besprochene Wechselwirkung zwischen den Lösungen des Jods und der arsenigen Säure lässt sich ebensowohl zur titrimetrischen Bestimmung dieser letzteren, wie auch umgekehrt zur Bestimmung des Jods und der Halogene überhaupt, benutzen. Denn bei Gegenwart von Wasser vermittelt die arsenige Säure, indem sie selbst in Arsensäure übergeht, den Zusammentritt der Halogene mit dem Wasserstoff des Wassers nach der Gleichung:

$$4\,Cl + 5\,H_2O + As_2O_3 = 4\,HCl + 2\,H_3AsO_4.$$

Diese Umsetzung, die streng genommen gar keine Reduction ist und nur im Gegensatz zu der thatsächlich eintretenden Oxydation der arsenigen Säure als solche aufgefasst zu werden pflegt, vollzieht sich rasch und vollständig nur in alkalischer Lösung. Als Indicator dient auch in diesem Falle die Jodstärkereaction. Ist diese beim Titriren freien Jods schon durch blossen Stärkezusatz gegeben, so muss sie, wenn es sich um die Bestimmung von Chlor oder Brom handelt, besonders hervorgerufen werden und das kann nur unter Anwendung der sog. Tupf- oder Tüpfelprobe geschehen. Man hebt während des Titrirens zeitweilig einen Tropfen der Flüssigkeit mit dem Glasstabe heraus und bringt ihn auf Jodkaliumstärkepapier; solange die Reduction der

titrirten Substanz nicht beendet ist, entsteht an der benetzten Stelle ein blauer Flecken, aber je mehr die Operation sich ihrem Ende naht, desto blasser wird das Blau und mit der Erreichung des Endpunktes hört auch die Reaction auf. Empfehlenswerth ist es hierbei, die entnommenen Flüssigkeitstropfen nicht wild durcheinander, sondern in geordneter Reihenfolge, von links nach rechts vorschreitend, auf die Unterlage aufzusetzen.

Das erforderliche Jodkaliumstärkepapier bereitet man einfach dadurch, dass man bestes weisses Druck- oder Schreibpapier durch eine mit wenig Jodkalium versetzte Stärkelösung zieht, es nach dem Trocknen in kurze Streifen zerschneidet und diese in einer dichtschliessenden Glasbüchse zur Aufbewahrung bringt. Eine für Tupf-Reactionen aller Art geeignetes Papier liefert unter No. 601 die Firma Carl Schleicher & Schüll in Düren.

Die als Titerflüssigkeit dienende Lösung der arsenigen Säure wird von $^1/_{10}$ normaler Stärke angewendet. Zu ihrer Darstellung bedarf man einer absolut reinen arsenigen Säure, die namentlich frei von jeder Spur Schwefelarsen sein muss, weil anderenfalls die Lösung zur Oxydation neigt und nicht titerbeständig ist. Am besten verwendet man das in Gestalt von Arsenglas im Handel vorkommende, tadellos reine Arsenigsäureanhydrid. Von demselben wägt man, nachdem man es auf das Feinste gepulvert hatte, 4,925 g. ab und erwärmt es längere Zeit gelinde mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium, sättigt die erhaltene Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet, mit Kohlensäuregas und verdünnt sie mit der nämlichen Lösung (S. 94) auf 1 l. Die Lösung der arsenigen Säure gewährt die grosse Annehmlichkeit, dass sie völlig haltbar ist und auch bei langem Stehen den Titer nicht ändert; äusserte sie auch in sauren Flüssigkeiten Reductionswirkung, so würde sie in der Jodometrie das thioschwefelsaure Natrium vortheilhaft ersetzen können.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Chlors und der chlorentwickelnden Substanzen.

$$H = \frac{O}{2} = Cl = 35{,}5 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 3{,}55\text{ g. } Cl.$$

Freies Chlor, z. B. in Gestalt von Chlorwasser, oder durch Austreibung (S. 107) erhalten, kann man, ersterenfalls nach ge-

nügender Verdünnung, entweder direct, also unter Anwendung der Tupfprobe, mit der alkalischen Lösung der arsenigen Säure titriren, genau so, wie es unten bei der Untersuchung des Chlorkalks angegeben ist, oder aber, man kann es mit einem bekannten Ueberschuss $^1/_{10}$ arseniger Säure zusammenbringen und diesen dann mit Jod zurückmessen. Letzterenfalls ist das Verfahren das jodometrische (S. 103).

Besonders dient die $^1/_{10}$ arsenige Säure zur technischen Prüfung des Chlorkalks, dem gegenüber sie sich auch als wirkliches Reductionsmittel verhält, wie aus nachstehender Gleichung hervorgeht:

$$2\,Ca\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases} + 3\,H_2O + As_2O_3 = 2\,CaCl_2 + 2\,H_3AsO_4.$$

3,55 g. des zu untersuchenden Chlorkalks (Probenahme S. 106) zerreibt man in einem kleinen Porzellanmörser unter Zugabe von wenig Wasser zu einem völlig gleichmässigen, zarten Brei, verdünnt diesen unter fortgesetztem Reiben mit mehr Wasser zur Milch, spült letztere unter Anwendung eines Trichters in einen Literkolben und füllt zur Marke auf. Von der gut durchgemischten trüben Lösung unterwirft man 100 cc. = 0,355 g. Chlorkalk unmittelbar der Titrirung mit $^1/_{10}$ arseniger Säure. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor unmittelbar in Procenten an. Da dieser Gehalt im Voraus annähernd bekannt zu sein pflegt, so kann man den grössten Theil der Titerflüssigkeit, z. B. 25 oder 30 cc., anfänglich gleich auf einmal zugeben und dann erst die Titrirung unter Anwendung der Tupfprobe vorsichtig vollenden.

Angewendet: 0,3550 g. Chlorkalk. Verbraucht: 33,8 cc. $^1/_{10}$ As_2O_3. Gefunden: 33,8 Proc. wirksames Chlor.

B. Zinnchlorür als Reductionsagens.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{SnCl_2}{2} = \frac{189{,}0}{2} = 94{,}5 \cdot — \,^1/_{10}\text{ N. G. } 9{,}45\text{ g. } SnCl_2.$$

Zinnchlorür wirkt in saurer Lösung kräftig reducirend auf höhere Chloride und Sauerstoffverbindungen ein. Bei ersteren beruht diese Wirkung auf unmittelbarer Chlorentziehung:

$$SnCl_2 + 2\,Cl = SnCl_4;$$

bei der Reduction von Oxyden dagegen spielt die vorhandene Chlorwasserstoffsäure die Vermittlerrolle:

$$SnCl_2 + 2\,HCl + O = SnCl_4 + H_2O.$$

Bis jetzt findet das Zinnchlorür in der Maassanalyse ausschliesslich zur Bestimmung des Eisens Anwendung, und zwar hat die fragliche, ursprünglich von Penny angegebene Methode durch R. Fresenius eine derartige Verschärfung erfahren, dass sie zur Zeit als die beste und gebräuchlichste Eisenbestimmungsmethode angesehen werden darf. Der Chamäleonmethode (S. 85) gegenüber gewährt sie den grossen Vortheil, dass sie die Gegenwart des zu bestimmenden Eisens in Gestalt von Oxydsalz voraussetzt, in welcher man es ja zumeist vor sich hat oder in die es sich doch sehr leicht überführen lässt.

Wenn man nämlich bei Siedhitze zur Auflösung eines Eisenoxydsalzes Zinnchlorür setzt, so geht dasselbe in Eisenoxydulsalz über und gleichzeitig verschwindet die gelbe Farbe der Flüssigkeit. Da aber diese Reduction eine gewisse Zeit beansprucht, so lässt sich der Endpunkt nur schwierig genau treffen, selbst dann, wenn man der Farbe der Eisenoxydlösung durch Zugabe eines sulfocyansauren Salzes erhöhte Intensität giebt. In der Regel wird der Eintritt der Entfärbung erst dann beobachtet, wenn das Zinnchlorür schon schwach vorwaltet. Misst man nun aber diesen kleinen Ueberschuss nach Zusatz von Stärkelösung mit Jod zurück, so erreicht die Bestimmung die Schärfe und Eleganz, welche den jodometrischen Methoden eigen ist.

Leider ist die Lösung des Zinnchlorürs nicht titerbeständig, weil sie stark zur Oxydation neigt. Aus diesem Grunde giebt man ihr, und ebenso den übrigen hier in Betracht kommenden Maassflüssigkeiten, empirischen Wirkungswerth. Man hält vorräthig:

1) Zinnchlorürlösung. 25 g. zerschnittenes Stanniol erhitzt man unter Zugabe von wenigen Tropfen Platinchlorid mit 50 cc. Salzsäure von 1,124 specifischem Gewicht etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei man das Gefäss, in welchem die Auflösung vorgenommen wird, mit einem Uhrglase bedeckt hält. Sodann giebt man weitere 150 cc. Salzsäure zu, die man jedoch vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hatte. filtrirt das verbliebene überschüssige Zinn ab, wäscht einige Male aus und verdünnt das Filtrat auf 1 l. Zur Aufbewahrung der so erhaltenen Zinnchlorürlösung dient eine Standflasche, welche einerseits mit einem selbstthätigen Kohlensäure-Entwickelungsapparat, andererseits mit einer Zu- und Abflussbürette in Verbindung steht (S. 17).

2) Eisenchloridlösung. 10,04 g. dünnen, weichen und blankgeriebenen Eisendraht (Blumendraht) erwärmt man mit

100 cc. Salzsäure von 1,124 specifischem Gewicht bis zur erfolgten Auflösung, fügt erst 100 cc. Wasser, dann portionenweise 5 g. chlorsaures Kalium zu und erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis das vorhandene freie Chlor vollständig ausgetrieben ist. Hierauf verdünnt man auf 1 l. und erhält so eine Eisenchloridlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,010 g. *Fe* entspricht.

3) Jodlösung. In einen Literkolben bringt man 10 g. Jod und 15 g. Jodkalium, setzt ca. 200 cc. Wasser zu, lässt unter Umschwenken stehen, bis das Jod gelöst ist, und füllt dann zur Marke auf. An Stelle dieser oder einer anderen Jodlösung von willkürlich gewähltem Gehalte kann man auch $^1/_{100}$ Jodlösung (S. 91) verwenden.

Um nun mit den vorstehend genannten Lösungen zu arbeiten, um z. B. den Titer des Zinnchlorürs festzustellen, hat man zwei Büretten nöthig, welche zweckmässig Beide mit Schwimmer versehen werden. Die eine derselben, die schon erwähnte Zu- und Abflussbürette, dient zur Aufnahme der Zinnchlorürlösung, die andere zum Abmessen der Jodlösung. Letztere kann eine gewöhnliche Quetschhahnbürette sein, falls man mit $^1/_{100}$ Jodlösung arbeiten will; soll dagegen die unter 3 beschriebene, von R. Fresenius empfohlene concentrirtere Jodlösung in Anwendung gebracht werden, so muss man sich zur Messung einer Glashahn- oder einer Giessbürette bedienen.

Jede Bestimmung erfordert zwei Titrirungen:

A. Zunächst stellt man den Wirkungwerth zwischen Zinnchlorür und Jodlösung fest. Man misst mit Hilfe der Schwimmerbürette 1 bis 2 cc. Zinnchlorür genau ab, fügt Stärkelösung zu und titrirt mit Jodlösung auf Blau.

B. Sodann ermittelt man den Wirkungswerth zwischen Zinnchlorür- und Eisenchloridlösung. 50 cc. Eisenchlorid erhitzt man unter Zusatz von etwas Salzsäure zum Sieden und lässt anfänglich rascher, später langsam, Zinnchlorür dazu fliessen, dabei das Fortschreiten der Entfärbung beobachtend. Lässt man das Zinnchlorür zuletzt nur in einzelnen Tropfen in die siedende Flüssigkeit fallen, so vermag man den Punkt, bei welchem Farblosigkeit eintritt, mit hinreichender Schärfe zu erkennen. Man kühlt nun das Gefäss, in welchem die Operation vorgenommen wurde, durch Einsetzen in kaltes Wasser ab, fügt Stärkelösung zu und misst den kleinen Zinnchlorür-Ueberschuss, der sich in der Regel in der Flüssigkeit vorfindet, mit Jodlösung zurück.

Durch Subtraction desselben vom verbrauchten Gesammtvolumen des Zinnchlorürs erfährt man dasjenige Volumen Zinnchlorürlösung, welches zur Ueberführung des in den angewendeten 50 cc. Eisenchloridlösung enthaltenen Eisens aus dem Oxyd- in den Oxydulzustand erforderlich gewesen war; hat man solchergestalt den Titer der Zinnchlorürlösung ermittelt, so kann man mit ihrer Hilfe und genau in derselben Weise den Eisengehalt irgend einer Eisenoxydlösung maassanalytisch bestimmen.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Eisens.

$$H = \frac{O}{2} = Fe = 56{,}0 \cdot - {}^{1}/_{10}\text{ N. G. } 5{,}60\text{ g. } Fe.$$

Die maassanalytische Bestimmung des Eisens durch Zinnchlorür setzt voraus, dass sich dasselbe in Gestalt von Oxydsalz in stark saurer, am besten salzsaurer, Lösung befinde. Eine solche Lösung wird unter gleichzeitiger Entfärbung durch Zinnchlorür in der Kälte langsam, bei Siedhitze fast augenblicklich in eine Lösung von Eisenoxydulsalz übergeführt nach der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4.$$

Da sich jedoch der Endpunkt der Reduction schwierig genau treffen lässt und der Zinnchlorürzusatz deshalb den thatsächlichen Verbrauch in der Regel um eine Kleinigkeit überschreitet, so muss der angewendete Ueberschuss an Reductionsmittel in oben beschriebener Weise durch Jod zurückgemessen werden:

$$SnCl_2 + 2\,HCl + 2\,J = SnCl_4 + 2\,HJ.$$

Die Methode eignet sich zur Bestimmung des Eisengehaltes sämmtlicher Natur- und Kunstproducte. Man führt letztere entweder direct oder nach vorherigem Aufschluss mit kohlensaurem Alkali in salzsaure Lösung über, bewirkt erforderlichenfalls die Umwandlung von Eisenchlorür in Eisenchlorid durch Zusatz von chlorsaurem Kalium, beseitigt das verbliebene freie Chlor vollständig durch Abdampfen oder Wegkochen, verdünnt die erhaltene Lösung auf ein bestimmtes Volumen und unterwirft einen Theil derselben in vorbeschriebener Weise der Titrirung mit Zinnchlorür und Jodlösung.

Um z. B. in einem Brauneisenerz den Eisengehalt zu bestimmen, erhitzt man 5 g. desselben behufs Zerstörung etwa

vorhandener organischer Substanz zum gelinden Glühen, bewirkt sodann die Auflösung durch Digestion mit starker Chlorwasserstoffsäure, fügt wenig chlorsaures Kalium zu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, fügt Wasser zu und verdünnt die Lösung auf 500 cc. Zur Titrirung verwendet man 50 cc. der so erhaltenen Flüssigkeit, entsprechend 0,5 g. Brauneisenerz.

1) Titerbestimmung.

A. 1,00 cc. Zinnchlorür erforderten 32,12 cc. $^1/_{100}$ Jod. 1 cc. $^1/_{100}$ $J = 0{,}0311$ cc. $SnCl_2$.

B. 50 cc. Eisenchloridlösung, entsprechend 0,50 g. Fe, erforderten beim directen Titriren . . . . . = 28,27 cc. $SnCl_2$
beim Rücktitriren 5,62 cc. $^1/_{100}$ $J = 5{,}62 \cdot 0{,}0311 =$ 0,17 „ „

zur Reduction des Eisenchlorids verbraucht = 28,10 cc. $SnCl_2$.

Somit entspricht 1 cc. Zinnchlorürlösung

$$28{,}10 : 0{,}50 = 1{,}00 : x$$
$$x = 0{,}0178 \text{ g. } Fe.$$

2) Titrirung der Brauneisenerz-Lösung.

Angewendet: 50 cc. Lösung = 0,50 g. Brauneisenerz. Verbraucht:
beim directen Titriren . . . . . = 14,97 cc. $SnCl_2$
beim Rücktitriren 7,05 cc. $^1/_{100}$ $J = 7{,}05 \cdot 0{,}0311 =$ 0,22 „ „

Zur Reduction des Eisenchlorids verbraucht = 14,75 cc. $SnCl_2$.

Gefunden in 0,50 g. Brauneisenerz: $14{,}75 \cdot 0{,}0178 = 0{,}26255$ g. Fe, entsprechend 52,51 Proc. Fe.

III. Fällungsmethoden.

1. Allgemeines.

Die Fällungsanalyse umfasst diejenigen volumetrischen Methoden, bei welchen die Umsetzung der aufeinander wirkenden Substanzen von der Ausscheidung eines unlöslichen Körpers (Niederschlags) begleitet ist. Es kann diese Ausscheidung gewisse Mängel, ja selbst Unrichtigkeiten im Gefolge haben, hauptsächlich verursacht durch die Schwierigkeit, innerhalb einer getrübten Flüssigkeit das Ende der Reaction deutlich zu erkennen. Denn nur in wenigen Fällen verfügt man über Indicatoren, die unter derartigen Verhältnissen genügende Empfindlichkeit zeigen oder welche durch den entstehenden Niederschlag

nicht beeinflusst werden; entweder ist man gezwungen, die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatz von Titersubstanz sich abklären zu lassen, um so die Niederschlagsbildung bis zu Ende verfolgen zu können, oder aber man muss sich zur Einzelprüfung herausgenommener Tropfen entschliessen, welche häufig wieder ohne vorgängige Filtration gar nicht möglich ist.

Dazu gesellen sich noch einige andere ungünstig wirkende Umstände, wie z. B. die bisweilen merklich vorhandene Löslichkeit der Niederschläge und ihre Neigung, fremde Substanzen mit sich niederzureissen, und so kommt es denn, dass die Zahl der wirklich guten, rasch und dabei richtig verlaufenden Fällungsmethoden eine ziemlich beschränkte ist.

2. Einzelmethoden.

A. Die Bestimmung des Silbers.

$H = Ag = 107{,}5 \cdot - {}^1/_{10}$ N. G. 10,75 g. *Ag*.

Die Eigenthümlichkeit des Silbers, Haloidsalze von fast absoluter Unlöslichkeit zu bilden, die überdies ausgesprochene Neigung zeigen, sich zusammenzuflocken und abzusetzen, macht dieses Metall zur volumetrischen Bestimmung durch Fällung besonders geeignet. Gay-Lussac verwendete als Titerflüssigkeit eine Lösung von Chlornatrium, von der man so lange zur Silberlösung zuzusetzen hat, bis der Punkt, bei welchem keine Chlorsilbertrübung mehr eintritt, eben erreicht ist; F. Mohr bemühte sich, die Aufsuchung des Ausfällungspunktes durch Anwendung eines besonderen Indicators zu erleichtern. Als solcher diente eine Lösung von neutralem chromsauren Kalium, welche in neutralen Silberlösungen eine blutrothe Fällung erzeugt. Diese, aus chromsaurem Silber bestehend, setzt sich aber mit Chloriden in weisses Chlorsilber um und erleidet dabei Entfärbung, wodurch der Endpunkt markirt wird.

J. Volhard schuf eine vorzügliche Silberbestimmungsmethode dadurch, dass er das Silber nicht als Chlorsilber, sondern als sulfocyansaures Silber (Rhodansilber) fällte und dabei als Indicator ein Eisenoxydsalz verwendete, dessen Gegenwart den geringsten Ueberschuss an Fällungsmittel durch Eintritt der bekannten intensiv rothen Eisenrhodanidfärbung anzeigt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3.$$

Zur Ausführung dieser hier einzig zu besprechenden Silberbestimmungsmethode bedarf man folgender Maass- und Indicatorflüssigkeiten:

1) $^1/_{10}$ salpetersaures Silber. 10,75 g. reinstes Silber in Draht- oder Blechform löst man in ca. 100 cc. Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht auf, erhitzt die Lösung einige Zeit gelinde und verdünnt sie auf 1 l. Ihre Aufbewahrung erfolgt in dicht schliessenden, am besten mit Staubkappe versehenen Flaschen an einem vor Licht geschützten Orte.

2) $^1/_{10}$ sulfocyansaures Ammonium. Man führt ca. 8 g. des käuflichen reinen, vor Allem völlig chlorfreien Salzes in wässerige Lösung über und verdünnt dieselbe auf 1 l. Die Flüssigkeit fällt etwas zu concentrirt aus, deshalb ermittelt man ihren Wirkungswerth durch Titriren mit $^1/_{10}$ salpetersaurem Silber und fügt sodann die zur Richtigstellung erforderliche Menge Wasser zu. Die Titerbeständigkeit ist eine vollkommene.

3) Kaltgesättigte Eisenalaunlösung. Dieselbe dient als Indicator und muss in reichlicher, sich immer annähernd gleichbleibender Menge zugesetzt werden. Man verwendet davon auf je 150 bis 300 cc. zu titrirender Flüssigkeit etwa 5 cc.

Die zu titrirende Siberlösung soll freie Salpetersäure in nicht zu geringer Menge enthalten, aber frei von salpetriger Säure und ausserdem kalt sein. Nachdem man sie mit Eisenalaunlösung versetzt hat, lässt man aus der Bürette $^1/_{10}$ sulfocyansaures Ammonium unter gleichzeitigem Umrühren in dieselbe einfliessen, wobei sich sulfocyansaures Silber als käsiger Niederschlag abscheidet. An der Einfallstelle zeigt sich die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids, aber sie verschwindet beim Umrühren immer wieder, solange noch Silber in Lösung ist. Erst in dem Momente, wo die Silberfällung ihre Endschaft erreicht, bleibt sie stehen und die vorher rein weiss getrübte Flüssigkeit nimmt nun durchweg und dauernd eine lichtbräunliche Färbung an, welche mit grosser Schärfe erkennbar ist.

Die Gegenwart anderer Elemente beeinträchtigt die Genauigkeit der vorstehend beschriebenen Silberbestimmungsmethode nicht, sofern ihre Lösung, wie dies bei Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Thallium, Cadmium, Zink, Wismuth, Eisen, Mangan u. a. der Eall ist, keine oder geringe Färbung zeigt, und nur Quecksilber macht eine Ausnahme, weil sein sulfocyansaures Salz ebenfalls unlöslich ist. Kobalt, Nickel und Kupfer können bis zu gewissem Grade störend wirken, doch darf der Kupfergehalt

einer Legirung noch bis zu 70 Proc. ansteigen, ohne hinderlich zu werden. Ist derselbe höher, so fällt man das Silber durch einen Ueberschuss von sulfocyansaurem Ammonium, wäscht den Niederschlag aus und erhitzt ihn mit wenig concentrirter Schwefelsäure, bis sich derselbe zu einem schwarzen Klumpen zusammengeballt hat. Bei Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure erfolgt vollkommene und klare Lösung; man hat nur noch die vorhandene salpetrige Säure durch Erhitzen auszutreiben und kann dann, nach Zusatz von etwa 200 cc. Wasser, die jetzt kupferfreie Silberlösung in oben beschriebener Weise titriren. Da die vorhandene Schwefelsäure die Empfindlichkeit der Reaction etwas beeinträchtigt, so setzt man der Flüssigkeit vor der Titrirung zweckmässig eine zu deren Entfernung ausreichende Menge salpetersaures Barium in concentrirter Lösung zu und zwar ist es nicht nöthig, den entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Barium durch Filtration zu entfernen.

Zur Rückgewinnung des Silbers aus den im Laufe der Zeit zur Ansammlung gelangten Niederschlägen von sulfocyansaurem Silber empfiehlt v. Jüptner folgendes Verfahren: Man trennt den Niederschlag durch Filtration von der überstehenden Flüssigkeit, erhitzt ihn sodann, ohne ihn vorher auszuwaschen, mit dem 3- bis 5fachen Volumen Salzsäure und giebt so lange tropfenweise Salpetersäure zu, bis die anfänglich rothe Färbung sich in eine grüne verwandelt hat. Des dabei eintretenden starken Aufschäumens halber muss die Operation in einem geräumigen Gefässe vorgenommen werden. Das erhaltene Chlorsilber wird ausgewaschen und in bekannter Weise zu metallischem Silber reducirt.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Silbers in der deutschen Silber-Münzlegirung.

Zum Zwecke der Bestimmung des Silbergehaltes von Legirungen pflegt man das Untersuchungsobject nicht in einer nach dem titrimetrischen Systeme bemessenen, sondern in einer willkürlich gewählten Menge abzuwägen, die je nach dem Silbergehalte kleiner oder grösser zu nehmen ist. Man trennt ein geeignetes Stück der Legirung mit der Scheere oder dem Meissel ab und bestimmt sein Gewicht durch sorgfältigste Wägung.

Ebenso ist es vielfach üblich, den zur Verwendung gelangenden Maassflüssigkeiten nicht zehntelnormale Stärke zu geben,

sondern sich z. B. einer Silberlösung mit rund 10 g. Silber im Liter und einer dieser gleichwerthigen Lösung von sulfocyansaurem Ammonium zu bedienen. Man weiss in solchem Falle ein- für allemal, dass 1 cc. Titerflüssigkeit 0,010 g. *Ag.* entspricht, und diesen Factor setzt man dann in die spätere Rechnung ein. Sollen aber derartige Lösungen nicht ausschliesslich zur Bestimmung des Silbers, sondern auch noch zu anderen Zwecken benutzt werden, so erweist es sich doch als recht bequem, sich bei ihrer Bereitung, wie oben ausgeführt, an das titrimetrische System zu halten.

Dass man bei der Bestimmung von Edelmetallen, also z. B. bei der Untersuchung von Münzlegirungen, sein besonderes Augenmerk auf die Anwendung richtiger, mit Zehntelcubikcentimeter-Theilung und Schwimmer versehener Büretten zu richten hat und sich auch nicht mit einer einzigen Titrirung begnügen darf, sondern deren mehrere vornehmen muss, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden. Im Uebrigen ist die Operation einfach die oben beschriebene; man löst die abgewogene Legirung in Salpetersäure, treibt durch längeres Erhitzen die salpetrige Säure vollkommen aus, verdünnt auf etwa 150 cc. und titrirt nach Zusatz von Eisenalaunlösung mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium, bis der Niederschlag sich beim Umrühren zusammenflockt und die sich mehr und mehr klärende Flüssigkeit einen nicht mehr verschwindenden, möglichst schwachen, lichtbräunlichen Farbenton annimmt. Es wird diese Färbung am besten erkennbar, wenn eine weisse Wand den Hintergrund bildet.

Angewendet: 0,3402 g. Münzlegirung (Markstück). Verbraucht: 28,49 cc. $^1/_{10}$ NH_4CNS. Gefunden:

$$0{,}3402 : 28{,}49 = 1{,}075 : x$$
$$x = 90{,}02 \text{ Proc. } Ag.$$

B. Die Bestimmung des Kupfers.

$$H = Cu = 63{,}0 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 6{,}30 \text{ g. } Cu.$$

Versetzt man die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit schwefliger Säure und hierauf mit sulfocyansaurem Ammonium, so wird ihr gesammter Kupfergehalt in Gestalt eines weissen unlöslichen Niederschlage von sulfocyansaurem Kupfer (Kupferrhodanür) abgeschieden:

$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4CNS + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Die Abscheidung erfolgt am besten bei Siedhitze aus einer nur wenig freien Säure enthaltenden Lösung. Das Ende der Ausfällung lässt sich nicht genau erkennen, auch giebt es, da Eisenoxydsalze unter den obwaltenden Verhältnissen Reduction erleiden, keinen Indicator, der dasselbe scharf zu markiren vermöchte. Man ist vielmehr gezwungen, das Fällungsmittel im Ueberschuss anzuwenden und diesen hinterher zurückzumessen. Nach J. Volhard soll die Rückmessung unter Zugabe von Salpetersäure unmittelbar mit salpetersaurem Silber erfolgen, doch hat Rob. Henriques[1] festgestellt, dass das nicht zulässig ist, weil freie Salpetersäure merklich zersetzend auf Sulfocyansäure einwirkt. Man muss diese letztere deshalb zunächst mit einem gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ salpetersaurem Silber zur Ausfällung bringen und hierauf diesen Ueberschuss mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium zurücktitriren, so wie es S. 116 beschrieben worden ist.

Die zu untersuchende Substanz, welche frei von Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod und Cyan sein muss, oder aus deren Lösung diese Körper doch vor der Titrirung entfernt werden müssen, wird in Salpetersäure gelöst und ein etwa angewendeter grösserer Säureüberschuss durch Abdampfen entfernt. Die erhaltene Lösung wird etwas verdünnt, mit schwefliger Säure versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf man eine zur Ausfällung des Kupfers ausreichende, etwas überschüssige Menge $^1/_{10}$ sulfocyansaures Ammonium zufliessen lässt. Es ist am besten, eine dem $^1/_{100}$ Normalgewicht des Kupfers entsprechende Menge, also 0,63 g., der Substanz abzuwägen und deren Lösung mit Hilfe der Pipette 100 cc. $^1/_{10}$ sulfocynsaures Ammonium zuzusetzen; man ist dann nicht allein des erforderlichen Ueberschusses sicher, sondern die Rückmessung desselben ergiebt auch den Kupfergehalt unmittelbar in Procenten.

Nach erfolgter Fällung muss die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt werden; sodann füllt man sie in einen Halbliterkolben, verdünnt bis zur Marke und schüttelt um. Das Absetzen des Niederschlages nimmt wenig Zeit in Anspruch; hat es sich vollzogen, so filtrirt man den abgeklärten Theil der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in ein ebenfalls trockenes Becherglas, hebt einen Theil des Filtrats mit der Pipette ab, setzt ihm einen gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ salpetersaurem

[1] Rob. Henriques, Chemiker-Ztg., 1892, S. 1597.

Silber zu und titrirt denselben nach jetzt erst erfolgender Zugabe von Salpetersäure und Eisenalaunlösung mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium zurück. Aus der Differenz ergiebt sich das Volumen $^1/_{10}$ Silberlösung, welches dem angewendeten Ueberschuss von $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium entspricht und von diesem in Abzug gebracht werden muss.

Um in silberhaltigen Untersuchungsobjecten Silber neben Kupfer zu bestimmen, theilt man deren Lösung in zwei Hälften. In der einen Hälfte ermittelt man in vorbeschriebener Weise den Gehalt an Kupfer + Silber, in der anderen nur denjenigen an Silber, nach dem S. 115 beschriebenen Verfahren. Der Kupfergehalt ergiebt sich aus der Differenz.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Kupfers im Kupferstein.

Das auf hüttenmännischem Wege gewonnene Sulfür des Kupfers, der Kupferstein, enthält als verunreinigende Metalle meist noch Eisen, Blei und Silber. Fehlt darin, was hier angenommen werden möge, das letztgenannte Metall, so bestimmt man seinen Kupfergehalt ganz wie vorstehend beschrieben.

Man erwärmt 0,63 g. der feingepulverten Substanz mit Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht bis zur vollkommenen Lösung, verdünnt, unbekümmert um ausgeschiedenes schwefelsaures Blei, auf etwa 100 cc., fügt behufs Entfernung etwa vorhandener Schwefelsäure etwas salpetersaures Barium, sowie eine zur Reduction des Kupferoxydsalzes mehr als ausreichende Menge schwefliger Säure zu, erhitzt zum Kochen und fällt das Kupfer durch Zusatz von 100 cc. sulfocyansaurem Ammonium. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 500 cc., lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und unterwirft 100 cc. (= $^1/_5$ des Filtrats) der Rücktitrirung, indem man ihnen 20 cc. $^1/_{10}$ salpetersaures Silber (= $^1/_5$ des angewendeten sulfocyansauren Ammoniums) zusetzt und sodann unter Zugabe von Salpetersäure und Eisenalaunlösung die Titrirung des in der Lösung verbliebenen Silberüberschusses mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium vornimmt. Die Differenz ist mit 5 zu multipliciren und das Product von 100 zu subtrahiren; so erhält man den Kupfergehalt des Untersuchungsobjectes unmittelbar in Procenten.

Angewendet: 0,63 g. Kupferstein, 100 cc. $^1/_{10}$ NH_4CNS. Auf 500 cc. verdünnt, davon 100 cc. mit 20 cc. $^1/_{10}$ $AgNO_3$ versetzt. Beim Rücktitriren

verbraucht: 11,37 cc. $^1/_{10}$ NH_4CNS. Differenz = 8,63 cc. auf 100 cc. oder 8,63 · 5 = 43,15 cc. auf 500 cc. Flüssigkeit. Gefunden: 100,00 — 43,15 = 56,81 Proc. *Cu*.

C. Die Bestimmung von gebundenem Chlor (Brom, Jod, Cyan, Sulfocyansäure).

$$H = Cl = 35{,}5 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 3{,}55 \text{ g. } Cl.$$

J. Volhard hat durch Umkehrung seines trefflichen Verfahrens zur Silbertitrung nicht minder brauchbare Methoden zur Bestimmung der Halogene in gebundenem Zustande geschaffeu.

Versetzt man z. B. die Auflösung eines Chlorids mit derjenigen von salpetersaurem Silber, so wird sein gesammter Chlorgehalt als unlösliches Chlorsilber abgeschieden:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Verwendet man zu dieser Fällung $^1/_{10}$ salpetersaures Silber und fügt dieses in bekanntem Ueberschuss zu, so wird eben nur dieser Ueberschuss in Lösung bleiben und es kann derselbe durch $^1/_{10}$ sulfocyansaures Ammonium zurückgemessen werden. Durch Restbestimmung erfährt man also die an Chlor gebundene Silbermenge und damit auch die Menge des vorhanden gewesenen Chlors selbst.

Da Chlorsilber und sulfocyansaure Salze auch bei Gegenwart von freier Salpetersäure nur sehr langsam auf einander einwirken, so hat man nicht nöthig, das Chlorsilber, vor Bestimmung des gelöst gebliebenen Silberüberschusses durch Filtration zu entfernen. Die Operation gestaltet sich also sehr einfach; man löst das abgewogene Chlorid in 150 bis 200 cc. Wasser, setzt 5 cc. Eisenalaunlösung zu und säuert so stark mit Salpetersäure an, dass die Färbung des Eisenoxydsalzes verschwindet; dann lässt man mittelst einer Pipette ein zur Ausfällung des Chlors mehr als ausreichendes, genau gemessenes Volumen $^1/_{10}$ salpetersaures Silber zufliessen und setzt ohne Weiteres unter stetem Umschwenken so lange $^1/_{10}$ sulfocyansaures Ammonium aus der Bürette zu, bis die Flüssigkeit eine lichtbräunliche Färbung angenommen hat und diese etwa 10 Minuten lang unverändert stehen bleibt. Das Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, doch kann man eine etwaige Ueberstürzung leicht dadurch corrigiren, dass man zu der schwachgefärbten Flüssigkeit aus einer zweiten Bürette so lange tropfenweise $^1/_{10}$ Silberlösung zufügt,

bis sie eben wieder milchweiss wird. Durch Subtraction des Volumens der Sulfocyanatlösung von demjenigen der Silberlösung erfährt man, wie viel von letzterer zur Ausfällung des vorhandenen Chlors erforderlich gewesen ist.

In ganz gleicher Weise lässt sich gebundenes Brom, in ähnlicher gebundenes Jod bestimmen. Bei der Bestimmung des letzteren ist nämlich zu berücksichtigen, dass das als Indicator dienende Eisenoxydsalz aus dem vorhandenen Jodmetall Jod frei machen würde, wenn man es von Anfang an zusetzen wollte, während es auf bereits gebildetes Jodsilber nicht mehr zersetzend einwirkt. Deshalb versetzt man die zu titrirende Jodidlösung zunächst nur mit einem gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ salpetersaurem Silber, bringt das ausgeschiedene Jodsilber durch Umrühren oder Schütteln zum Zusammenflocken und giebt nun erst die Eisenalaunlösung zu, worauf man den Silberüberschuss ohne Weiteres mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium zurücktitriren kann.

Eine fernerweite Abänderung des Verfahrens macht sich bei der Bestimmung gebundenen Cyans nöthig, weil Cyansilber sich mit Sulfocyansäure ziemlich rasch umsetzt. Man versetzt zwar auch hier die das Cyanid enthaltende Lösung mit einem bekannten überschüssigen Volumen $^1/_{10}$ salpetersauren Silbers, verdünnt sie aber sodann auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt das gefällte Cyansilber durch ein trockenes Filter ab und unterwirft nun erst einen aliquoten Theil des Filtrats der Rücktitrirung mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium.

Dass sich endlich auch die Sulfocyansäure selbst nach Zusatz von Eisenalaunlösung mit $^1/_{10}$ salpetersaurem Silber titrimetrisch bestimmen lässt, bedarf nach dem Vorhergegangenen kaum noch der Erwähnung.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Chlornatriumgehaltes des Sulfates, der Soda u. a. m.

Der Chlornatriumgehalt des Sulfates und der Soda pflegt, wenn nicht absichtliche Beimengung von Kochsalz stattgefunden hat, höchstens einige Procente zu betragen, so dass man bei seiner Bestimmung ziemlich viel Substanz in Anwendung bringen muss. Nicht unzweckmässig ist es, davon das $^1/_{10}$ Normalgewicht des Chlornatriums, also 5,85 g., abzuwägen, weil dann die Division

der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Silberlösung mit 10 genügt, um den Chlornatriumgehalt in Procenten zu erfahren. Man löst das Salz in Wasser, säuert mit Salpetersäure stark an und giebt 25 cc. $^1/_{10}$ salpetersaures Silber zu, ein Zusatz, der, falls der Kochsalzgehalt 2,5 Proc. überschreiten sollte, natürlich entsprechend erhöht werden muss. Nach Hinzufügung von Eisenalaunlösung titrirt man dann den in Lösung verbliebenen Silberüberschuss mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium zurück und bringt das verbrauchte Volumen vom Volumen der Silberlösung in Abzug.

Angewendet: 5,85 g. Sulfat, 25 cc. $^1/_{10}$ $AgNO_3$. Beim Rücktitriren verbraucht: 15,8 cc. $^1/_{10}$ NH_4CNS. Gefunden: $\frac{25{,}0 - 15{,}8}{10} = 0{,}92$ Proc. $NaCl$.

D. Die Bestimmung des Zinks.

$$H = \frac{Zn}{2} = \frac{65{,}0}{2} = 32{,}5 \cdot - {}^1/_{10}\text{ N. G. } 3{,}25\text{ g. } Zn.$$

Von den zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks dienenden Methoden ist die von M. Schaffner herrührende, im Laufe der Zeit mehrfach abgeänderte Methode bis zum heutigen Tage die gebräuchlichste geblieben. Sie gründet sich auf die Ausfällung des Zinks durch Schwefelnatrium aus ammoniakalischer Lösung nach dem Vorgange:

$$ZnSO_4 + Na_2S = ZnS + Na_2SO_4.$$

Um das Ende dieser Ausfällung sichtbar zu machen, bedient man sich der Tupfprobe, dabei als Indicator ein Metallsalz anwendend, welches durch das zum Vorwalten gelangende Schwefelnatrium eine charakteristische Schwärzung erfährt. Da jedoch Schwefelzink in gleicher Weise auf alle derartigen Indicatoren einwirkt, so muss dasselbe vorher durch Filtration entfernt werden. Es geschieht dies einfach durch Aufsetzen eines Tropfens der zu prüfenden Lösung auf ein Blatt Filtrirpapier, auf welchem sich derselbe, unter Rücklassung des Niederschlags im Centrum, durch Aufsaugung nach allen Richtungen hin ausbreitet und schliesslich die Zone erreicht, wo er mit dem Indicator zusammentrifft.

Da Schwefelnatriumlösung keine Titerbestädigkeit besitzt, so verzichtet man bei der Anfertigung der erforderlichen Maassflüssigkeiten auf die Einhaltung des titrimetrischen Systems und

giebt diesen willkürlich gewählten Wirkungswerth. Man verwendet:

1) Zinklösung. Man löst 44,1538 g. reinsten, frisch umkrystallisirten, völlig lufttrocknen Zinkvitriol in Wasser, fügt etwas mehr Ammoniak zu, als erforderlich ist, den sich anfänglich bildenden Niederschlag wieder zum Verschwinden zu bringen, und verdünnt auf 1 l. 1 cc. der Lösung entspricht 0,010 g. *Zn*.

2) Schwefelnatriumlösung. 5 bis 6 g. durch Alkohol gereinigtes Aetznatron löst man in 500 cc. Wasser, halbirt die Lösung, sättigt die eine Hälfte vollkommen mit Schwefelwasserstoff und fügt dann die andere Hälfte zu. Die so erhaltene Flüssigkeit lässt man einen oder mehrere Tage in einer verschlossenen Flasche stehen, währenddessen sich gewöhnlich einige Flocken von Schwefeleisen abscheiden, worauf man filtrirt und auf 1 l. verdünnt.

Die so bereitete Schwefelnatriumlösung ist der Zinklösung nicht ganz gleichwerthig, sondern etwas zu concentrirt. Man belässt ihr am besten den unbestimmten Wirkungswerth, da sie unter dem Einfluss der Luft den Titer ohnehin ändert und zeitweilige Prüfung desselben unerlässlich ist. Recht befriedigende Haltbarkeit erzielt man, wenn man sich zum Abmessen der Schwefelnatriumlösung einer Zu- und Abflussbürette (S. 17) bedient und die Aufbewahrungsflasche mit einem selbstthätigen Wassertoff-Entwickelungsapparat oder wohl auch mit der Leuchtgasleitung in Verbindung setzt.

3) Kobaltpapier. Eine alkoholische, mit dem gleichen Volumen Aether versetzte Lösung von Kobaltchlorür färbt man mit wasserlöslichem Anilinblau und zieht mit derselben unter Anwendung eines ziemlich grossen Tuschpinsels, der nur mässig damit befeuchtet werden darf, auf einem Bogen schwedischen Filtrirpapiers in Abständen von etwa 10 cm. Querstreifen, so dass auf eine hellblaue Zone immer eine weisse folgt. Der Bogen wird dann derartig zerschnitten, dass daraus viele kleine Papierblätter entstehen, deren eine Hälfte in scharfer Abgrenzung blassblau gefärbt erscheint, während die andere Hälfte weiss geblieben ist. Sobald man nun in der Nähe dieser Grenze einen Tropfen schwefelnatriumhaltiger, mit Schwefelzink erfüllter Flüssigkeit auf den weiss gebliebenen Theil des Papiers aufsetzt, vollzieht sich an dieser Stelle die Abfiltration des Schwefelzinks, während die Schwefelnatriumlösung sich durch Capillarwirkung weiter ausbreitet und schliesslich bis an die blaue Grenze vor-

dringt, wo dann sofort eine Ausscheidung von Schwefelkobalt entsteht und sich als deutlich erkennbare, tiefschwarze Linie kundgiebt. Es möge übrigens bemerkt werden, dass man bei der Herstellung eines derartigen Reagenspapiers nicht unbedingt auf die Anwendung von Kobaltchlorür angewiesen ist. Ein jedes andere Metallsalz, welches mit Schwefelnatrium eine dunkle Fällung giebt, lässt sich zu diesem Zweck benutzen, nur muss es in Aetheralkohol löslich sein, weil wässrige oder alkoholische Lösungen zu langsam eintrocknen, als dass die damit gezogenen Streifen scharfe Begrenzung erhielten.

Die Operation des Titrirens selbst bedarf kaum näherer Beschreibung. Um z. B. den Titer der Schwefelnatriumlösung zu ermitteln, pipettirt man 25 cc. Zinklösung in ein Becherglas, lässt sodann aus der Bürette ein zur Ausfällung des Zinks nahezu, aber nicht ganz ausreichendes Volumen Schwefelnatriumlösung zufliessen und vollendet nun unter Anwendung der Tupfprobe die Fällung durch fernerweiten geringen, zuletzt nur tropfenweisen Zusatz, bis man den Punkt eben erreicht hat, bei welchem das Kobaltpapier die oben beschriebene Schwärzung zeigt.

Die Anwendung dieser mindestens auf $^1/_2$ Proc. genauen Zinkbestimmungsmethode erleidet Erschwerung und Beschränkung durch den störenden Einfluss anderer Metalle. Soweit diese mit in die ammoniakalische Lösung übergehen und aus derselben durch Schwefelnatrium gefällt werden würden, müssen sie vorher besonders entfernt werden. Dies ist bei einigen (Kobalt, Nickel) umständlich und auf einfachem Wege überhaupt nicht möglich, bei anderen (Blei, Kupfer, Silber, Cadmium) dagegen leicht, indem sie durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung niedergeschlagen werden.

Von denjenigen Metallen, welche nicht mit in die ammoniakalische Lösung übergehen, kommt namentlich das in Zinkerzen nie fehlende Eisen in Betracht. Zwar wird dasselbe, nachdem man es in Oxydsalz übergeführt hatte, seiner ganzen Menge nach durch Ammoniak abgeschieden, aber mit ihm fällt auch jedesmal ein grösserer oder geringerer Theil des vorhandenen Zinks nieder und selbst durch nochmaliges Lösen des abfiltrirten Eisenhydroxyds und Wiederholung der Fällung gelingt es nicht, den Niederschlag ganz zinkfrei zu erhalten.

Dagegen lässt sich die Trennung des Eisens von Zink durch einmalige Operation erreichen, indem man die Lösung im concentrirten Zustande nahezu neutralisirt, hierauf etwas essigsaures

Natrium zusetzt, stark verdünnt und kocht. Die erkaltete Flüssigkeit bringt man auf ein bestimmtes Volumen, lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt die darüberstehende, nahezu klare Zinklösung durch ein trockenes Filter und unterwirft einen gemessenen Theil des Filtrats nach Zusatz von Ammoniak der Titrirung mit Schwefelnatrium.

Sollte die von Eisen befreite essigsaure Zinklösung Mangan enthalten, so lässt sich auch dieses noch, allerdings nicht ganz zinkfrei, abscheiden, indem man ihr Bromwasser oder Bromsalzsäure zusetzt und sie dann erst ammoniakalisch macht. Das dabei ausfallende Mangansuperoxyd muss durch eine zweite Filtration entfernt werden.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Zinks in der Zinkblende.

1,0 g. der etwas eisenhaltigen, von anderen Metallen jedoch freien Blende wird in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale einige Zeit auf dem Wasserbade mit rauchender Chlorwasserstoffsäure erwärmt und die Lösung zuletzt durch Zugabe weniger Tropfen concentrirter Salpetersäure vervollständigt. Man entfernt hierauf das Uhrglas und dampft behufs Entfernung des Säureüberschusses nahezu zur Trockne, so dass der Rückstand eben noch ganz schwach mit Säure durchfeuchtet erscheint. Nach dem Erkalten löst man denselben in möglichst wenig kaltem Wasser, setzt 2 bis 3 g. essigsaures Natrium und sodann 400 cc. kaltes Wasser zu, worauf man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dadurch das Eisen als basisch essigsaures Salz zur Abscheidung bringt. Die erkaltete Flüssigkeit spült man in einen Halbliterkolben über, verdünnt bis zur Marke, schüttelt um und filtrirt sie nach dem Absitzen des Niederschlags durch ein trockenes Filter. Einen Theil des Filtrats, beispielsweise 200 oder 250 cc., unterwirft man hierauf nach Zusatz von Ammoniak der Titrirung mit Schwefelnatrium und rechnet endlich den Verbrauch daran auf die gesammte Flüssigkeitsmenge um.

1) Titerbestimmung.

25 cc. Zinklösung, entsprechend 0,25 g. *Zn*, erforderten 22,7 cc. Schwefelnatriumlösung. 1 cc. Na_2S = 0,0110 g. *Zn*.

2) Titrirung der Zinkblendelösung.

Angewendet: 250 cc. Lösung = 0,50 g. Zinkblende. Verbraucht: 27,6 cc. Na_2S. Gefunden in 0,50 g. Zinkblende: 27,6 · 0,0110 = 0,3036 g. *Zn*, entsprechend 60,72 Proc. *Zn*.

E. Die Bestimmung des Mangans.

$$H = \frac{O}{2} = \frac{3\,Mn}{5 \cdot 2} = \frac{3 \cdot 55{,}0}{5 \cdot 2} = 16{,}5 \cdot - {}^{1}/_{10}\text{ N. G. } 1{,}65\text{ g. } Mn.$$

Auf die bereits von A. Guyard festgestellte Wechselwirkung zwischen Manganoxydulsalzen und übermangansaurem Kalium hat J. Volhard eine Methode der Mangantitrirung gegründet, welche sich durch Einfachheit und Schärfe auszeichnet. Fügt man nämlich zu der schwach sauren, fast bis zum Sieden erhitzten Lösung eines Manganoxydulsalzes übermangansaures Kalium, so erfolgt sofort die Ausscheidung von hydratischem Mangansuperoxyd und die Permanganatlösung erleidet so lange Entfärbung, als noch Manganoxydul vorhanden ist. Man hat es also hierbei mit einer Oxydation des Manganoxyduls, beziehentlich einer Reduction der Uebermangansäure zu Mangandioxyd zu thun:

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2,$$

doch entspricht in Wirklichkeit der Vorgang nachstehender Gleichung:

$$3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 7\,H_2O = 5\,H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Ohne Nebenreactionen und insbesondere ohne gleichzeitige Mitfällung von niedrigeren Oxyden des Mangans vollzieht sich diese Umsetzung indessen nur dann, wenn gleichzeitig andere stark basische, nicht höher oxydirbare Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd oder ein Zinksalz, vorhanden sind. Man arbeitet am besten mit schwefelsauren Lösungen unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure; organische Stoffe müssen selbstverständlich ferngehalten werden, Chloride dürfen nur in minimaler Menge, höchstens 0,5 g. Chlor im Liter entsprechend, vorhanden sein, wenn die Enderscheinung bei der Titrirung sicher hervortreten soll.

Enthält die zu titrirende Manganlösung Eisen, so muss dieses als Oxyd zugegen sein und, falls seine Menge nicht eine geringfügige ist, vorher zur Abscheidung gebracht werden. Man bewerkstelligt dies durch Zusatz von Zinkoxyd, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Eisen als Hydroxyd niederschlägt, ohne dass Mangan mitgefällt würde.

Die Volhard'sche Methode der volumetrischen Manganbestimmung muss, da sie sich auf die Ausscheidung eines unlöslichen Körpers gründet, den Fällungsmethoden zugerechnet werden. In Bezug auf den dabei stattfindenden chemischen Vor-

gang stellt sie sich jedoch den Oxydationsmethoden zur Seite, wie es denn auch ein vielgebrauchtes Oxydationsagens, das übermangansaure Kalium, ist, dessen Lösung hier die Maassflüssigkeit bildet. Volhard giebt dieser Maassflüssigkeit einen willkürlich gewählten Wirkungswerth, indem er 3,833 g. $KMnO_4$ zu 1 l. auflöst und so eine Lösung erhält, von welcher 1 cc. 0,002 g. *Mn* ausfällt. Man kann aber ebensowohl das in der Oxydometrie gebräuchliche $^1/_{10}$ übermangansaure Kalium mit 3,160 g. $KMnO_4$ im Liter für diesen Zweck benutzen, von welchem 1 cc. 0,00165 g. *Mn* entspricht. Es hat dies den Vortheil, dass man überhaupt nur eine einzige allen Zwecken dienende Chamäleonlösung vorräthig zu halten braucht, die in dem einen wie dem anderen Fall als $^1/_{10}$ Sauerstofflösung zu betrachten ist. Dass bei der hier in Rede stehenden Fällungsmethode die Sauerstoffvertheilung nach anderem Verhältniss erfolgt, als da, wo die Uebermangansäure ihre oxydirende Wirkung innerhalb einer klarbleibenden, sauren Lösung ausübt, sich selbst dabei in Manganoxydulsalz verwandelnd, kommt nur insofern in Betracht, als auch das Normalgewicht des Mangans eine Abänderung erfahren muss.

Man bedarf demgemäss für die volumetrische Bestimmung des Mangans:

1) $^1/_{10}$ Schwefelsaures Manganoxydul. Reines, krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul wird durch fortgesetztes gelindes Erhitzen in einer Porzellanschale entwässert, hierauf gepulvert und in einem Porzellantiegel einige Zeit lang zum dunklen Glühen erhitzt. Man löst davon 6,5300 g. in Wasser und verdünnt auf 1 l. 1 cc. der Lösung entspricht 0,00165 g. *Mn*.

2) $^1/_{10}$ Uebermangansaures Kalium. Vgl. S. 75.

3) Zinkoxyd. Käufliches Zinkweiss wird im offenen Tiegel unter Umrühren stark und anhaltend geglüht, hierauf mit Wasser angerieben und geschlämmt. Nach dem Wiederabsetzen des erhaltenen zarten Pulvers entnimmt man dessen unterster Schicht eine Probe und behandelt dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, der man vorher einen Tropfen übermangansaures Kalium zugesetzt hatte. Es darf dieses dabei selbst beim Erwärmen keine Entfärbung erleiden. Das so von metallischen Theilen befreite Zinkoxyd bewahrt man als nassen Schlamm in einer Flasche auf.

4) Zinkvitriollösung. Der anzuwendende Zinkvitriol muss rein sein und darf vor Allem keine reducirende Wirkung auf

übermangansaures Kalium zeigen. Um ihn zu prüfen, versetzt man seine verdünnte Lösung mit einem Tropfen Chamäleonlösung und erhitzt zum Kochen; es soll hierbei keine Entfärbung eintreten. Man löst 100 g. krystallisirten Zinkvitriol in Wasser und verdünnt auf 1 l.; von dieser Lösung verwendet man für jede Titrirung 10 cc., entsprechend 1 g. Zinkvitriol.

Die titrimetrische Operation selbst ist eine verschiedene, je nachdem es eisenfreie oder eisenhaltige Lösungen zu titriren gilt.

Bei Abwesenheit von Eisen oder wenn dieses Metall nur in kleiner Menge vorhanden ist, wird die Lösung des Mangansalzes in eine weithalsige Kochflasche gebracht, mit 10 cc. Zinkvitriollösung versetzt und so weit verdünnt, dass 100 cc. nicht über $^1/_4$ g. *Mn* enthalten. Ist die Lösung neutral, so setzt man ihr 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht zu, ist sie sauer, so neutralisirt man sie zuerst mit kohlensaurem Natrium und säuert sie hierauf durch Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure wieder an. So vorbereitet erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, nimmt sie, wenn dieses eingetreten, vom Feuer und lässt dazu erst rasch, dann langsamer $^1/_{10}$ übermangansaures Kalium unter stetem Umschwenken und Schütteln fliessen, so lange, bis die Rothfärbung nur noch langsam und zuletzt nicht mehr verschwindet. Sollte die Abklärung nicht vollständig erfolgen, so stellt man die Kochflasche nochmals über gelindes Feuer, ohne jedoch ihren Inhalt bis zum Kochen kommen zu lassen, und wiederholt das Umschwenken. Die Operation ist zu Ende, wenn die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit deutlich rosa gefärbt erscheint und diese Farbe auch nach wiederholtem Durchschütteln noch zeigt. Die Dauer einer Titrirung währt 12 bis 15 Minuten, doch kann man mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen, wenn man nur für jede eine besondere Bürette verwendet.

Bei Gegenwart von Eisen muss dieses zur Abscheidung gebracht werden, bevor man die volumetrische Bestimmung des Mangans vornehmen kann. Manganhaltige Eisensorten, wie z. B. Roheisen, Spiegeleisen, Ferromangan u. s. w., löst man in Salpetersäure, dampft, ohne zu filtriren, in einer Porzellanschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zur völligen Zersetzung der Nitrate, wobei die in Lösung übergegangenen kohlenstoffhaltigen Producte verbrennen. Die zurückgebliebenen Oxyde digerirt man mit Salzsäure und verdampft schliesslich, um diese wieder zu entfernen, die entstandene Lösung unter Zusatz

von Schwefelsäure zur Trockne. Die so erhaltenen Sulfate muss man zunächst mit Salpetersäure befeuchten und dann mit wenig Wasser erwärmen, bis Alles in Lösung übergegangen ist. Erst dann kann man verdünnen. Versucht man die Sulfate unmittelbar in Wasser zu lösen, so scheidet sich auch bei Schwefelsäureüberschuss leicht basisches Salz aus.

In ähnlicher Weise, sei es durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure oder eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, bringt man andere Substanzen in Lösung, immer für möglichste Wiederbeseitigung der Salzsäure und vollkommene Ueberführung des Eisens in Oxydsalz Sorge tragend.

Die erhaltene Lösung versetzt man hierauf mit Natriumhydroxyd und giebt, wenn die freie Säure nahezu abgestumpft ist, Zinkoxyd zu, bis alles Eisen gefällt ist. Man erkennt dies daran, dass die Lösung, welche bei allmählichem Zusatz des Zinkoxyds zuerst die dunkle Färbung des basischen Eisenoxydsalzes annimmt, plötzlich gerinnt und die Flüssigkeit über dem Niederschlag milchig wird. Hierauf verdünnt man auf 1 l., schüttelt um und filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages die darüberstehende Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas ab. Einen gemessenen Theil des Filtrats unterwirft man dann nach Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure in oben beschriebener Weise der Titrirung mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium.

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung des Mangans im Ferromangan.

1,0 g. Ferromangan wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand erst vorsichtig, dann zur Zersetzung der Nitrate stärker erhitzt. Die entstandenen Oxyde löst man in erwärmter Chlorwasserstoffsäure, giebt Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zu und verdampft auf dem Sandbade bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Die Sulfate befeuchtet man nach dem Erkalten mit wenig Salpetersäure, löst sie in Wasser, neutralisirt die Lösung annähernd mit Natriumhydroxyd und bewirkt nach hinreichender Verdünnung in einem Literkolben die Ausfällung des Eisens durch Zugabe von Zinkoxyd. Hierauf füllt man zur Marke auf, schüttelt um, lässt den Niederschlag absitzen und giesst die darüberstehende, fast klare und meist nur von etwas Zinkoxyd weisslich getrübte Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab. 100 cc. des Filtrats,

entsprechend 0,10 g. Ferromangan, hebt man mit der Pipette in eine Kochflasche ab, setzt 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure zu, erhitzt zum Sieden und unterwirft sie der Titrirung mit $^1/_{10}$ übermangansaurem Kalium.

Angewendet: 0,10 g. Ferromangan. Beim Titriren verbraucht: 26,9 cc. $^1/_{10}$ $KMnO_4$. Gefunden in 0,1 g.: 26,9 · 0,00165 = 0,04438 g. *Mn*, entsprechend 44,38 Proc. *Mn*.

F. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

$$H = \frac{P_2O_5}{6} = \frac{142,0}{6} = 23,66 \cdot - {}^1/_{10} \text{ N. G. } 2,366 \text{ g. } P_2O_5.$$

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure, welche in der Düngemittelfabrikation eine bedeutsame Rolle spielt, ist zuerst von Leconte empfohlen, durch zahlreiche andere Chemiker aber erst zur eigentlichen Ausbildung gebracht worden. Dieselbe liefert nur beim Arbeiten unter möglichst gleichartigen Verhältnissen richtige, unter sich und mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Ergebnisse, und diese Wahrnehmung wurde im Jahre 1881 Veranlassung, ihre Ausführung zum Gegenstand einer zwischen den Vorständen der deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen, den Handelschemikern und den Düngemittelfabrikanten zu treffenden Vereinbarung zu machen.

Die chemische Grundlage der in ihrer jetzigen Gestalt sehr brauchbaren Methode bildet die Fällbarkeit der Lösungen der phosphorsauren Salze durch eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd (salpetersaurem Uranyl) unter Bildung eines gelben, unlöslichen Niederschlags von phosphorsaurem Uranoxyd (phosphorsaurem Uranyl). Der bei dieser Fällung stattfindende Vorgang möge durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\ UO_2(NO_3)_2 = 2\ UO_2HPO_4 + Ca(NO_3)_2 + 2\ HNO_3.$$

Ist in der der Fällung unterliegenden Lösung gleichzeitig ein Ammoniumsalz vorhanden, so besteht der Niederschlag aus phosphorsaurem Uranyl-Ammonium $(UO_2NH_4PO_4)$. In der That pflegt man die zur Titrirung gelangende Flüssigkeit mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von essigsaurem Ammonium zu versetzen, hauptsächlich um dem Auftreten von freier Salpetersäure entgegenzuwirken und dadurch die Ausfällung zu einer vollständigen zu machen.

Zu gänzlicher Abscheidung der Phosphorsäure als Uranylphosphat ist es ferner nöthig, dass die Titrirung bei Siedhitze

vorgenommen werde. Da aber concentirtere Superphosphatlösungen sich beim Erhitzen trüben, indem sie unter Abscheidung von phosphorsaurem Calcium ($CaHPO_4$) Zersetzung erleiden, so bewirkt man die Ausfällung der Phosphorsäure der Hauptmenge nach in der Kälte und erhitzt dann erst zum Sieden, worauf man die titrimetrische Operation ungefährdet zu Ende führen kann.

Da das Ende der Ausfällung sich nicht von selbst kundgiebt, so muss es mit Hilfe der Tupfprobe festgestellt werden. Als Indicator dient dabei Ferrocyankalium, welches bekanntlich ein höchst empfindliches Reagens auf gelöste Uransalze bildet, während es auf das unlösliche Uranphosphat nicht einwirkt. Mit dem knopfartig verstärkten Ende eines Glasstabes entnimmt man der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit einen Tropfen, breitet ihn auf einer Porzellanplatte, z. B. einer sog. Strichtafel, dünn aus und berührt sodann seine Mitte mit der Spitze eines dünn ausgezogenen Glasstäbchens, welches man vorher in eine gesättigte Lösung von Ferrocyankalium getaucht hatte. Sobald gelöstes Uransalz in der Flüssigkeit aufzutreten beginnt, bildet sich an der Berührungsstelle ein deutlich erkennbarer, licht röthlichbrauner Flecken. Man erhitzt nun nochmals einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung; tritt die Reaction aufs Neue ein, so ist die Ausfällung beendet.

Wie erwähnt, giebt die Methode nur dann brauchbare Resultate, wenn man immer unter annähernd denselben Verhältnissen arbeitet, sich also streng an die gegebene Vorschrift hält. Die Maassflüssigkeiten, deren man zu ihrer Ausführung bedarf, erhalten empirische Stärke und werden dargestellt, wie folgt:

1) Phosphatlösung. 7,5 g. phosphorsaures Calcium ($Ca_3[PO_4]_2$), wie dasselbe durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und Auswaschen, Trocknen und gelindes Glühen des entstandenen Niederschlags erhalten wird, rührt man mit dem gleichen Gewichte (= 5 cc.) Schwefelsäure von 1,532 specifischem Gewicht an und lässt die Mischung einige Stunden lang in gelinder Wärme stehen. Hierauf zerreibt man die Masse mit kaltem Wasser zum gleichartigen Brei, spült diesen in einen Literkolben, füllt zur Marke auf, schüttelt häufig um und filtrirt die Flüssigkeit nach Ablauf von 2 Stunden durch ein trockenes Filter. An Stelle obiger Mischung kann man auch 20 g. reines, 16 Proc. lösliche Phosphorsäure enthaltendes, vollkommen eisenfreies Superphosphat der nämlichen Behandlung unterwerfen.

Der so erhaltenen Lösung, welche im Liter ohngefähr 3,3 g. Phosphorsäure (P_2O_5) enthält, bedient man sich zur Ermittelung des Titers der als Maassflüssigkeit dienenden Uranlösung. Ihr Phosphorsäuregehalt wird vorher auf das Genaueste gewichtsanalytisch bestimmt.

2) Uranlösung. 100 g. käufliches salpetersaures Uranoxyd löst man in 2820 cc. Wasser und versetzt die Lösung zur Abstumpfung der meist vorhandenen kleinen Menge freier Salpetersäure mit 10 g. essigsaurem Ammonium. 1 cc. derselben entspricht annähernd 0,005 g. P_2O_5, doch macht sich die besondere Feststellung ihres Titers in unten beschriebener Weise nöthig.

Ausserdem bedarf man:

3) Lösung von essigsaurem Ammonium. 100 g. reines essigsaures Ammonium und 100 cc. Essigsäure von 1,039 bis 1,040 specifischem Gewicht (*Acetum concentratum*) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 l. verdünnt.

4) Lösung von Ferrocyankalium. Man sättigt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbem Blutlaugensalz. Die Lösung ist nicht genügend haltbar und muss täglich frisch bereitet werden. An ihrer Stelle kann man auch festes, feingeriebenes Blutlaugensalz benutzen, von welchem man mit Hilfe eines dünnen, spitzen Glasstabes einige Stäubchen auf den zu prüfenden Flüssigkeitstropfen überträgt.

Titerstellung. Soweit die vorstehend genannten Lösungen als Maassflüssigkeiten Verwendung finden, muss ihrer Benutzung eine genaue Titerstellung vorausgehen.

a) Bestimmung des Titers der Phosphatlösung. Für dieselbe bedarf man:

1) Molybdänlösung. 150 g. molybdänsaures Ammonium werden mit Wasser zu 1 l. Flüssigkeit gelöst und diese in 1 l. Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht eingegossen.

2) Concentrirte Ammoniumnitratlösung. 750 g. salpetersaures Ammonium werden mit Wasser zu 1 l. Flüssigkeit gelöst.

3) Verdünnte Ammoniumnitratlösung. 150 g. salpetersaures Ammonium und 10 cc. Salpetersäure werden mit Wasser zu 1 l. Flüssigkeit gelöst.

4) Magnesiamixtur. 55 g. krystallisirtes Chlormagnesium und 70 g. Chlorammonium werden in 1 l. $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung nach mehrtägigem Stehen filtrirt. Zur Ausfällung von 0,1 g. P_2O_5 verwendet man 10 cc. Magnesiamixtur.

5) Verdünntes Ammoniak von $2^1/_2$ Proc. Ammoniakgehalt.

Zur Vornahme der Titerbestimmung werden 25 cc. Phosphatlösung in einem Becherglase mit 19 cc. concentrirter Ammoniumnitratlösung und 50 cc. Molybdänlösung versetzt. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf 80 bis 90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde lang bei Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammoniumnitratlösung ausgewaschen. Sodann wird das nämliche Becherglas unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit unter genügendem Nachwaschen des Filtrirpapiers in das Becherglas gespült, durch Umrühren gelöst und noch so viel $2^1/_2$ procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolumen ca. 75 cc. beträgt. Nun tröpfelt man 10 cc. Magnesiamixtur unter stetem Umrühren allmählich ein und lässt 2 Stunden lang bedeckt stehen. Den erhaltenen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat filtrirt man ab, wäscht ihn bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit $2^1/_2$ procentigem Ammoniak aus und glüht ihn nach dem Trocknen im Platintiegel erst gelinde, später über dem Gebläse, bis zur vollkommenen Einäscherung des Filters. Das entstandene pyrophosphorsaure Magnesium enthält 63,818 Proc. P_2O_5.

Angenommen, das Gewicht des pyrophosphorsauren Magnesiums habe 0,1291 g. betragen, so würden in den angewendeten 25 cc. Phosphatlösung 0,082389 g., oder in 1 l. derselben 3,2956 g. P_2O_5 enthalten gewesen sein.

b) Bestimmung des Titers der Uranlösung. 40 cc. Phosphatlösung, entsprechend 0,13182 g. P_2O_5, versetzt man mit 10 cc. essigsaurem Ammonium, lässt ca. 20 cc. Uranlösung zufliessen, erhitzt im Wasserbade bis nahe zum Sieden und vervollständigt hierauf die Ausfällung unter Zuhilfenahme der Tupfprobe bis zum Eintritt der Ferrocyankalium-Reaction, die auch beim nochmaligen Erhitzen stehen bleiben muss.

Es sollen bei der Titrirung 25,6 cc. Uranlösung verbraucht worden sein. Dann entspricht 1 cc. derselben:

$$25{,}6 : 0{,}13182 = 1 : x$$
$$x = 0{,}00515 \text{ g. } P_2O_5.$$

Praktische Uebungen.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.

Bei der Untersuchung künstlicher Düngemittel hat man auf die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe ganz be-

sondere Aufmerksamkeit zu verwenden. Man entnimmt das Muster gewöhnlich mit Hilfe eines 60 cm. langen und 3 cm. weiten Hohlbohrers aus starkem Eisenblech, welchen man in der Füllung der Säcke oder Fässer niederstösst, hierauf herumdreht und wieder herauszieht, so dass seine Höhlung sich füllt. Dieses in der Quantität von 1 bis 2 kg. entnommene Muster wird gesiebt, worauf man den etwa zurückbleibenden Theil bis auf den letzten Rest zerreibt, Alles gut durchmengt und die so erhaltene Durchschnittsprobe ihrer ganzen Menge nach in einem dichtschliessenden Glase an einem kühlen Orte aufbewahrt. Die Quantität der behufs Gehaltsbestimmung abzugebenden Muster soll nicht unter $^1/_2$ kg. betragen.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes trocknet man 3 bis 5 g. des Phosphates im Wägegläschen bis zum Eintritt constanten Gewichts. Die Trocknung erfolgt in der Regel bei 100°; auch Rohphosphate werden bei dieser Temperatur, Knochenkohle dagegen bei 130° getrocknet.

In den Handelsphosphaten kann die Phosphorsäure in drei Verbindungsformen zugegen sein, nämlich als:

a) Unlösliche Phosphorsäure (unaufgeschlossene Phosphorsäure), entsprechend dem Gehalte an Tricalciumphosphat $(Ca_3[PO_4]_2)$, welches weder in Wasser, noch in einer Lösung von citronensaurem Ammonium, wohl aber leicht in Säuren, z. B. in Salpetersäure, löslich ist, bildet den Hauptbestandtheil der Rohphosphate und tritt in aufgeschlossenen Phosphaten nur in untergeordneter Menge auf.

b) Citratlösliche Phosphorsäure, d. i. diejenige Phosphorsäure, welche als Dicalciumphosphat $(CaHPO_4)$ darin auftritt. Letztere Verbindung ist in Wasser nicht, in Säuren leicht löslich, wird aber auch durch eine Lösung von citronensaurem Ammonium aufgelöst. Seine Bildung kann sich bis zu gewissem Grade bei der Lagerung der Superphosphate vollziehen und hat dann das sog. Zurückgehen dieser zur Folge. Nahezu reines Dicalciumphosphat ist der präcipitirte phosphorsaure Kalk, auch präcipitirtes Phosphat oder einfach Präcipitat genannt, der Superphosphatfabriken.

c) Wasserlösliche Phosphorsäure ist in Gestalt von Monocalciumphosphat $(CaH_4[PO_4]_2)$ in den Superphosphaten enthalten. Dasselbe ist ebensowohl in Wasser, wie in Säuren, wie in einer Lösung von citronensaurem Ammonium löslich.

Die Summe der in Gestalt dieser verschiedenen Phosphate

vorhandenen Phosphorsäure bezeichnet man als Gesammtphosphorsäure. Durch aufeinanderfolgende Bestimmung der Gesammtphosphorsäure, der citratlöslichen und der wasserlöslichen Phosphorsäure und Subtraction der gefundenen Beträge ergiebt sich bei Superphosphaten der Gehalt an unlöslicher (unaufgeschlossener), an zurückgegangener (citratlöslicher) und an löslicher (wasserlöslicher) Phosphorsäure.

Die Bestimmung dieser verschiedenen Arten von Phosphorsäure muss theils auf gewichtsanalytischem, theils kann sie auf maassanalytischem Wege erfolgen.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

a) Bestimmung der Gesammtphosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Die Sonnenschein'sche Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Ausfällung derselben mittelst einer sauren Molybdänsäurelösung ist eigens für den Zweck der Düngemittel-Untersuchung durch die Arbeiten hervorragender Agriculturchemiker, wie M. Märcker, P. Wagner u. a., jüngster Zeit zu ganz besonderer Ausbildung gebracht worden, und zwar wird dieselbe im Wesentlichen so ausgeführt, wie es oben bei der Titerbestimmung der Phosphatlösung bereits beschrieben worden ist. Sie ist anwendbar bei der Untersuchung aller phosphorsäurehaltigen Materialien ohne Ausnahme; sind dieselben, wie z. B. Knochenasche, Spodium, Apatit, Phosphorit und andere Mineralphosphate, frei oder fast frei von organischer Substanz und löslicher Kieselsäure, so können sie ohne Weiteres in Salpetersäure gelöst und in nachbeschriebener Weise weiter behandelt werden. Anderenfalls hat man, wie folgt, eine auf die Zerstörung und Entfernung der genannten Bestandtheile gerichtete Vorarbeit vorzunehmen, bevor man die Phosphorsäure zur Ausfällung bringen kann.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt entweder:

1) Durch Veraschung im Platintiegel unter Anwendung von etwa 5 g. Substanz. Dieser Weg findet fast nur bei Knochenmehl Anwendung. Bei Superphosphaten ist er jedenfalls unzulässig, weil dieselben beim Glühen in Pyrophosphate übergehen würden.

2) Durch Behandlung mit Salpetersäure unter gleichzeitigem Zusatz von chlorsaurem Kalium in gelinder

Wärme, bei schwer oxydirbaren Substanzen wohl auch unter Hinzufügung kleiner Mengen concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Diese Methode kann Anwendung finden beim Auflösen von Superphosphat, Knochenmehl, Guano, Fischguano, Fleischdünger und anderen ähnlichen Düngemitteln organischen Ursprungs, sowie der mannigfachen Rohmaterialien für die Superphosphatfabrikation, sofern sie, wie z. B. die sog. phosphatischen Guanos, Koprolithen, Haifischzähne u. dgl., organische Substanz enthalten.

3) Durch oxydirendes Schmelzen von 0,4 bis 0,5 g. Substanz mit 3 bis 4 g. kohlensaurem Natrium und 1 g. salpetersaurem Kalium, Auflösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Verdampfen zur Trockne. Die Schmelzmethode wird namentlich eingeschlagen bei der Untersuchung von Rohphosphaten und Thomasschlacke, aber auch bei derjenigen von Guano, Fisch- und Fleischdünger u. a. m.

Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt in der allgemein üblichen Weise durch Verdampfen der salzsauren Phosphatlösung, insbesondere der nach 3 erhaltenen, zur Trockne, Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure, Auflösen in Wasser und Abfiltriren der Kieselsäure. Um aus dem Filtrate die Phosphorsäure fällen zu können, muss dasselbe erst für sich, dann noch zweimal mit je 20 cc. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht zur Trockne gedampft, der zuletzt erhaltene Abdampfrückstand aber in 5 cc. Salpetersäure und dann in Wasser aufgenommen werden.

Zur Ausfällung der Phosphorsäure bringt man nach P. Wagner 25, beziehentlich 50 cc. der kieselsäurefreien Lösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g. P_2O_5 enthalten sein sollen, in ein Becherglas und erhitzt sie mit so viel concentrirter Ammoniumnitratlösung und so viel Molybdänlösung, dass die Gesammtflüssigkeit 15 Proc. Ammoniumnitrat enthält und auf 0,1 g. P_2O_5 nicht unter 50 cc. Molybdänlösung vorhanden sind. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf ca. 80 bis 90° C. erhitzt, etwa eine Stunde lang zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammoniumnitratlösung ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und noch so viel $2^1/_2$ procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssig-

keitsvolumen ca. 75 cc. beträgt. Auf 0,1 g. Phosphorsäure werden jetzt 10 cc. Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt und das Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, 2 Stunden lang zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit $2^1/_2$ procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, legt auch das zusammengeknäuelte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten über dem Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Gehalt des pyrophosphorsauren Magnesiums beträgt 63,818 Proc. P_2O_5.

b) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Man führt die in dem untersuchten Phosphat enthaltene citratlösliche und wasserlösliche Phosphorsäure durch eine Auflösung von citronensaurem Ammonium gemeinsam in Lösung über, bestimmt sie zusammen gewichtsanalytisch und bringt den auf maassanalytischem Wege gefundenen Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure von dem gefundenen Betrag in Abzug. Die Methode lässt an Genauigkeit zu wünschen übrig, so dass bei Angabe des Resultats auf ihre Mangelhaftigkeit hingewiesen zu werden pflegt. Als Lösungsmittel dient nach Petermann eine Lösung von citronensaurem Ammonium von 1,09 specifischem Gewicht, der man pro Liter 50 cc. Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat. Je nachdem ein reiches (Präcipitat) oder ein ärmeres (Superphosphat) Untersuchungsobject vorliegt, übergiesst man 1 g. oder 5 g. der Substanz in einer Reibschale mit etwas Citratlösung, zertheilt die Klumpen durch gelindes Zerdrücken, spült das Gemisch mit Citratlösung in einen Viertelliterkolben und digerirt eine Stunde lang bei 40°. Zum Anreiben und Ueberspülen verwendet man insgesammt 100 cc. Citratlösung. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Filter und unterwirft einen Theil des Filtrats, z. B. 50 cc., der Ausfällung mit 20 cc. Magnesiamixtur. Nach 15 stündigem Stehen wäscht man das gefällte Ammoniummagnesiumphosphat mit 2,5 procentiger Ammoniakflüssigkeit aus und führt es durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium von 63,818 Proc. P_2O_5-Gehalt über.

B. Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure kann sich ebensowohl auf die wasserlösliche, also z. B. die aus Superphosphaten durch Wasser extrahirte, wie auf die Gesammtphosphorsäure erstrecken, sofern letztere eben nur als in Salpetersäure lösliches Phosphat zugegen ist. Bedingung ist aber, dass das zur Untersuchung gelangende Phosphat möglichst frei von Eisenoxyd und Thonerde sei. So wird z. B. bei der maassanalytischen Untersuchung der Superphosphate vorausgesetzt, dass letztere nicht mehr als 1 Proc. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Ist, wie im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger u. a. m., organische Substanz zugegen, so zerstört man diese zuweilen, wie beim Knochenmehl, durch Veraschung, besser aber durch Erhitzung mit Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium, dampft sodann den Säureüberschuss ab und unterwirft die wässrige Lösung des Abdampfrückstandes in derselben Weise der Titrirung, wie den Wasserauszug der Superphosphate.

Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in den Lösungen der dafür geeigneten Phosphate, also z. B. in derjenigen des Superphosphats, zerfällt in drei Operationen, nämlich:

A. Das Auflösen.
B. Die Fällung des Eisen- und Aluminiumphosphats.
C. Die Titrirung.

A. Das Auflösen. Von der gehörig vorgerichteten Durchschnittsprobe des Superphosphates werden 20 g. in einer Reibschale mit kaltem Wasser angeschlämmt und dabei mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht aber feingerieben. Die erhaltene trübe Flüssigkeit spült man in einen Literkolben, verdünnt sie bis zur Marke und lässt sie unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, worauf man sie durch ein trockenes Filter filtrirt. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand bleibt unberücksichtigt.

B. Die Fällung des Eisen- und Aluminiumphosphats. Von dem bei *A* erhaltenen Filtrate verwendet man, wenn es sich um die Untersuchung gewöhnlicher Superphosphate von nicht erheblich mehr als 20 Proc. Phosphorsäuregehalt handelt, 200 cc.

und versetzt diese mit 50 cc. essigsaurem Ammonium. Den hierbei entstehenden Niederschlag filtrirt man, nachdem er sich klar abgesetzt hat, unter Anwendung eines trockenen Filters ab und stellt das Filtrat, welches für die spätere Titrirung bestimmt ist, einstweilen bei Seite. Den Niederschlag selbst wäscht man dreimal mit heissem Wasser aus, ohne jedoch das Waschwasser dem Filtrat zuzugeben, und bringt ihn nach dem Trocknen und Glühen zur Wägung. Die Hälfte seines Gewichtes pflegt man als an Eisenoxyd und Thonerde gebundene Phosphorsäure in Rechnung zu setzen.

Enthält das untersuchte Superphosphat erheblich mehr als 20 Proc. Phosphorsäure, so verwendet man von dem Filtrate *A* nur 100 cc., versetzt diese mit 100 cc. essigsaurem Ammonium und verfährt im Uebrigen in gleicher Weise.

C. Die Titrirung. 50 cc. des bei *B* erhaltenen, aus 40 cc. ursprünglicher Phosphatlösung *(A)* und 10 cc. essigsaurem Ammonium bestehenden Filtrats unterwirft man der Titrirung mit Uranlösung. Da deren Titer festgestellt ist und man ferner den Gehalt des Superphosphates annähernd zu kennen pflegt, so lässt sich die erforderliche Menge Uranlösung ungefähr im Voraus berechnen. Man setzt den grössten Theil derselben in der Kälte zu, erhitzt hierauf über der freien Flamme oder im Wasserbade auf 100° und vollendet nun durch vorsichtige weitere Zugabe von Uranlösung unter Anwendung der Tupfprobe die Titrirung in der oben (S. 131) beschriebenen Weise.

Ungefährer Gehalt des untersuchten Superphosphats: 18 Proc. lösliche Phosphorsäure.

Titer der Uranlösung: 1 cc. = 0,00515 g. P_2O_5.

A. Zu 1000 cc. gelöst: 20 g. Superphosphat.

B. 200 cc. der Lösung *A* = 4 g. Superphosphat mit 50 cc. essigsaurem Ammonium versetzt.

C. 50 cc. des Filtrats *B*, entsprechend 40 cc. Phosphatlösung *A* = 0,8 g. Superphosphat, zur Titrirung verwendet.

Bei dem oben aufgeführten muthmaasslichen Gehalte des Superphosphates und dem genannten Titer der Uranlösung würden die angewendeten 50 cc. Filtrat 0,1440 g. P_2O_5 entsprechen und demgemäss 27,9 cc. Uranlösung erfordern. Zugesetzt in der Kälte: 25,0 cc. Verbrauch am Ende der Titrirung: 27,2 cc. Uranlösung. Gefunden:

$$0{,}8 : (27{,}2 \cdot 0{,}00515) = 100 : x$$

$$x = 17{,}51 \text{ Proc. } P_2O_5.$$

ANHANG.

1. Atomgewichte der Elemente.

Nach F. W. Clarke.

The Constants of Nature, Part V, 1897.

Name.	Atomgewicht $H = 1$.	Abgerundetes Atomgewicht.
Aluminium	26,91	27,0
Antimon	119,52	119,5
Argon	?	?
Arsen	74,44	74,5
Barium	136,39	136,5
Beryllium	9,01	9,0
Blei	205,36	205,5
Bor	10,86	11,0
Brom	79,34	79,5
Cadmium	111,10	111,0
Caesium	131,89	132,0
Calcium	39,76	40,0
Cerium	139,10	139,0
Chlor	35,18	35,5
Chrom	51,74	52,0
Eisen	55,60	56,0
Erbium	165,06	165,0
Fluor	18,91	19,0
Gallium	69,38	69.5
Germanium	71,93	72,0
Gold	195,74	196,0
Helium	?	?
Indium	112,99	113,0
Iridium	191,66	192,0
Jod	125,89	126,0
Kalium	38,82	39,0
Kobalt	58,49	59,0
Kohlenstoff	11,92	12,0
Kupfer	63,12	63,0
Lanthan	137,59	138,0
Lithium	6,97	7,0
Magnesium	24,10	24,0
Mangan	54,57	55,0

Name.	Atomgewicht $H = 1$.	Abgerundetes Atomgewicht.
Molybdän	95,26	95,5
Natrium	22,88	23,0
Neodym	139,70	140,0
Nickel	58,24	58,5
Niobium	93,02	93,0
Osmium	189,55	190,0
Palladium	105,56	106,0
Phosphor	30,79	31,0
Platin	193,41	193,5
Praseodym	142,50	142,5
Quecksilber	198,49	198,5
Rhodium	102,23	102,5
Rubidium	84,78	85,0
Ruthenium	100,91	101,0
Samarium	149,13	149,5
Sauerstoff	15,88	16,0
Scandium	43,78	44,0
Schwefel	31,82	32,0
Selen	78,42	78,5
Silber	107,11	107,5
Silicium	28,18	28,0
Stickstoff	13,93	14,0
Strontium	86,95	87,0
Tantal	181,45	181,5
Tellur	126,52	126,5
Thallium	202,61	203,0
Thorium	230,87	231,0
Titan	47,79	48,0
Uran	237,77	238,0
Vanadin	50,99	51,0
Wasserstoff	1,00	1,0
Wismuth	206,54	207,0
Wolfram	183,43	183,5
Ytterbium	171,88	172,0
Zink	64,91	65,0
Zinn	118,15	118,0
Zirkonium	89,72	90,0

2. Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Nach H. Kopp.

Temperatur.	Volumen.	Temperatur.	Volumen.	Temperatur.	Volumen.
0	1	9	1,000048	18	1,001184
1	0,999947	10	1,000124	19	1,001370
2	0,999908	11	1,000213	20	1,001567
3	0,999885	12	1,000314	21	1,001776
4	0,999877	13	1,000429	22	1,001995
5	0,999883	14	1,000556	23	1,002225
6	0,999903	15	1,000695	24	1,002465
7	0,999938	16	1,000846	25	1,002715
8	0,999986	17	1,001010		

3. Umwandlung der Grade Baumé'scher Aräometer mit „rationeller Scala" in specifisches Gewicht.

Temperatur 15°.

Nach H. Landolt und R. Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 2. Aufl., S. 114.

Grade.	Specifisches Gewicht.	Grade.	Specifisches Gewicht.	Grade.	Specifisches Gewicht.
1	1,007	23	1,190	45	1,453
2	1,014	24	1,200	46	1,468
3	1,021	25	1,210	47	1,483
4	1,029	26	1,220	48	1,498
5	1,036	27	1,230	49	1,514
6	1,043	28	1,241	50	1,530
7	1,051	29	1,251	51	1,547
8	1,059	30	1,262	52	1,563
9	1,066	31	1,274	53	1,580
10	1,074	32	1,285	54	1,598
11	1,082	33	1,296	55	1,616
12	1,091	34	1,308	56	1,634
13	1,099	35	1,320	57	1,653
14	1,107	36	1,332	58	1,672
15	1,116	37	1,345	59	1,692
16	1,125	38	1,357	60	1,712
17	1,133	39	1,370	61	1,732
18	1,142	40	1,384	62	1,753
19	1,152	41	1,397	63	1,775
20	1,161	42	1,411	64	1,797
21	1,170	43	1,424	65	1,820
22	1,180	44	1,439	66	1,842

4. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der Salzsäure bei 15°,

bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum.

Nach G. Lunge und L. Marchlewski.

(Zeitschr. f. angewandte Chem., 1891, S. 133.)

Specifisches Gewicht.	Gehalt an *HCl*. Proc.	Specifisches Gewicht.	Gehalt an *HCl*. Proc.	Specifisches Gewicht.	Gehalt an *HCl*. Proc.
1,005	1,15	1,080	16,15	1,150	29,57
1,010	2,14	1,085	17,13	1,152	29,95
1,015	3,12	1,090	18,11	1,155	30,55
1,020	4,13	1,095	19,06	1,160	31,52
1,025	5,15	1,100	20,01	1,163	32,10
1,030	6,15	1,105	20,97	1,165	32,49
1,035	7,15	1,110	21,92	1,170	33,46
1,040	8,16	1,115	22,86	1,171	33,65
1,045	9,16	1,120	23,82	1,175	34,42
1,050	10,17	1,125	24,78	1,180	35,39
1,055	11,18	1,130	25,75	1,185	36,31
1,060	12,19	1,135	26,70	1,190	37,23
1,065	13,19	1,140	27,66	1,195	38,16
1,070	14,17	1,145	28,61	1,200	39,11
1,075	15,16				

5. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°,

bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum.

Nach G. Lunge und H. Rey.

(Zeitschr. f. angewandte Chem., 1891, S. 165.)

Spec. Gewicht.	Gehalt an N_2O_5. Proc.	Gehalt an HNO_3. Proc.	Spec. Gewicht.	Gehalt an N_2O_5. Proc.	Gehalt an HNO_3. Proc.
1,005	0,85	1,00	1,080	11,96	13,95
1,010	1,62	1,90	1,090	13,31	15,53
1,020	3,17	3,70	1,100	14,67	17,11
1,030	4,71	5,50	1,110	16,00	18,67
1,040	6,22	7,26	1,120	17,34	20,23
1,050	7,71	8,99	1,130	18,66	21,77
1,060	9,15	10,68	1,140	19,98	23,31
1,070	10,57	12,33	1,150	21,29	24,84

Spec. Gewicht.	Gehalt an N_2O_5. Proc.	Gehalt an HNO_3. Proc.	Spec. Gewicht.	Gehalt an N_2O_5. Proc.	Gehalt an HNO_3. Proc.
1,160	22,60	26,36	1,405	56,12	66,40
1,170	23,90	27,88	1,410	57,86	67,50
1,180	25,18	29,38	1,415	58,83	68,63
1,190	26,47	30,88	1,420	59,83	69,80
1,200	27,74	32,36	1,425	60,84	70,98
1,210	28,99	33,82	1,430	61,86	72,17
1,220	30,24	35,28	1,435	62,91	73,39
1,230	31,53	36,78	1,440	64,01	74,68
1,240	32,82	38,29	1,445	65,13	75,98
1,250	34,13	39,82	1,450	66,24	77,28
1,260	35,44	41,34	1,455	67,38	78,60
1,270	36,75	42,87	1,460	68,56	79,98
1,280	38,07	44,41	1,465	69,79	81,42
1,290	39,39	45,95	1,470	71,06	82,90
1,300	40,71	47,49	1,475	72,39	84,45
1,310	42,06	49,07	1,480	73,76	86,05
1,320	43,47	50,71	1,485	75,18	87,70
1,330	44,89	52,37	1,490	76,80	89,60
1,340	46,35	54,07	1,495	78,52	91,60
1,350	47,82	55,79	1,500	80,65	94,09
1,360	49,35	57,57	1,505	82,63	96,39
1,370	50,91	59,39	1,510	84,09	98,10
1,380	52,52	61,27	1,515	84,92	99,07
1,390	54,20	63,23	1,520	85,44	99,67
1,400	55,97	65,30			

6. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der Schwefelsäure bei 15°,

bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum.

Nach G. Lunge und M. Isler.

(G. Lunge, Handb. d. Soda-Industrie, 2. Aufl. Bd. 1, S. 107.)

Spec. Gewicht.	Gehalt an SO_3. Proc.	Gehalt an H_2SO_4. Proc.	Spec. Gewicht.	Gehalt an SO_3. Proc.	Gehalt an H_2SO_4. Proc.
1,005	0,68	0,83	1,060	7,12	8,77
1,010	1,28	1,57	1,070	8,32	10,19
1,020	2,47	3,03	1,080	9,47	11,60
1,030	3,67	4,49	1,090	10,60	12,99
1,040	4,87	5,96	1,100	11,71	14,35
1,050	6,02	7,37	1,110	12,82	15,71

Spec. Gewicht.	Gehalt an SO_3. Proc.	Gehalt an H_2SO_4. Proc.	Spec. Gewicht.	Gehalt an SO_3. Proc.	Gehalt an H_2SO_4. Proc.
1,120	13,89	17,01	1,540	51,78	63,43
1,130	14,95	18,31	1,550	52,46	64,26
1,140	16,01	19,61	1,560	53,12	65,08
1,150	17,07	20,91	1,570	53,80	65,90
1,160	18,11	22,19	1,580	54,46	66,71
1,170	19,16	23,47	1,590	55,18	67,59
1,180	20,21	24,76	1,600	55,93	68,51
1,190	21,26	26,04	1,610	56,68	69,43
1,200	22,30	27,32	1,620	57,40	70,32
1,210	23,33	28,58	1,630	58,09	71,16
1,220	24,36	29,84	1,640	58,77	71,99
1,230	25,39	31,11	1,650	59,43	72,82
1,240	26,35	32,28	1,660	60,11	73,64
1,250	27,29	33,43	1,670	60,82	74,51
1,260	28,22	34,57	1,680	61,57	75,42
1,270	29,15	35,71	1,690	62,29	76,30
1,280	30,10	36,87	1,700	63,00	77,17
1,290	31,04	38,03	1,710	63,70	78,04
1,300	31,99	39,19	1,720	64,43	78,92
1,310	32,94	40,35	1,730	65,14	79,80
1,320	33,88	41,50	1,740	65,86	80,68
1,330	34,80	42,66	1,750	66,58	81,56
1,340	35,71	43,74	1,760	67,30	82,44
1,350	36,58	44,82	1,770	68,02	83,32
1,360	37,45	45,88	1,780	68,98	84,50
1,370	38,32	46,94	1,790	69,96	85,70
1,380	39,18	48,00	1,800	70,94	86,90
1,390	40,05	49,06	1,810	72,08	88,30
1,400	40,91	50,11	1,820	73,51	90,05
1,410	41,76	51,15	1,830	75,19	92,10
1,420	42,57	52,19	1,835	76,27	93,43
1,430	43,36	53,11	1,840	78,04	95,60
1,440	44,14	54,07	1,8405	78,33	95,95
1,450	44,92	55,03	1,8410	79,19	97,00
1,460	45,69	55,97	1,8415	79,76	97,70
1,470	46,45	56,90	1,8410	80,16	98,20
1,480	47,21	57,83	1,8405	80,57	98,70
1,490	47,95	58,74	1,8400	80,98	99,20
1,500	48,73	59,70	1,8395	81,18	99,45
1,510	49,51	60,65	1,8390	81,39	99,70
1,520	50,28	61,59	1,8385	81,59	99,95
1,530	51,04	62,53			

7. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Von Cl. Winkler.[1]

Specifisches Gewicht bei					Gehalt an SO_3.
15°	20°	25°	30°	35°	Proc.
1,8417	1,8371	1,8323	1,8287	1,8240	76,67
1,8427	1,8378	1,8333	1,8295	1,8249	77,49
1,8428	1,8388	1,8351	1,8302	1,8255	78,34
1,8437	1,8390	1,8346	1,8300	1,8257	79,04
1,8427	1,8386	1,8351	1,8297	1,8250	79,99
1,8420	1,8372	1,8326	1,8281	1,8234	80,46
1,8398	1,8350	1,8305	1,8263	1,8218	80,94
1,8446	1,8400	1,8353	1,8307	1,8262	81,37
1,8509	1,8466	1,8418	1,8371	1,8324	81,91
1,8571	1,8522	1,8476	1,8432	1,8385	82,17
1,8697	1,8647	1,8595	1,8545	1,8498	82,94
1,8790	1,8742	1,8687	1,8640	1,8592	83,25
1,8875	1,8823	1,8767	1,8713	1,8661	83,84
1,8942	1,8888	1,8833	1,8775	1,8722	84,12
1,8990	1,8940	1,8890	1,8830	1,8772	84,33
1,9034	1,8984	1,8930	1,8874	1,8820	84,67
1,9072	1,9021	1,8950	1,8900	1,8845	84,82
1,9095	1,9042	1,8986	1,8932	1,8866	84,99
1,9121	1,9053	1,8993	1,8948	1,8892	85,14
1,9250	1,9193	1,9135	1,9082	1,9023	85,54
1,9290	1,9236	1,9183	1,9129	1,9073	85,68
1,9368	1,9310	1,9250	1,9187	1,9122	85,88
1,9447	1,9392	1,9334	1,9279	1,9222	86,51
1,9520	1,9465	1,9402	1,9338	1,9278	86,72
1,9584	1,9528	1,9466	1,9406	1,9340	87,03
1,9632	1,9573	1,9518	1,9457	1,9398	87,46
kryst.	kryst.	1,9740	1,9666	1,9600	88,82

[1] Vorstehende Tabelle ist namentlich zur Benutzung bei der Betriebsführung und nicht für Handelszwecke bestimmt, wie denn überhaupt die Angabe des specifischen Gewichts durchaus nicht immer Gewährleistung für den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure giebt und z. B. bei den Concentrationsgraden, die zwischen Säure von 66° und Monohydrat liegen, vollkommen im Stiche lässt.

8. Tabelle über specifisches Gewicht und Gehalt des wässrigen Ammoniaks bei 15°.

Nach G. Lunge und T. Wiernik.
(Zeitschr. f. angewandte Chem., 1889, S. 181.)

Specifisches Gewicht.	Gehalt an NH_3. Proc.	Specifisches Gewicht.	Gehalt an NH_3. Proc.	Specifisches Gewicht.	Gehalt an NH_3. Proc.
1,000	0,00	0,960	9,91	0,920	21,75
0,998	0,45	0,958	10,47	0,918	22,39
0,996	0,91	0,956	11,03	0,916	23,03
0,994	1,37	0,954	11,60	0,914	23,68
0,992	1,84	0,952	12,17	0,912	24,33
0,990	2,31	0,950	12,74	0,910	24,99
0,988	2,80	0,948	13,31	0,908	25,65
0,986	3,30	0,946	13,88	0,906	26,31
0,984	3,80	0,944	14,46	0,904	26,98
0,982	4,30	0,942	15,04	0,902	27,65
0,980	4,80	0,940	15,63	0,900	28,33
0,978	5,30	0,938	16,22	0,898	29,01
0,976	5,80	0,936	16,82	0,896	29,69
0,974	6,30	0,934	17,42	0,894	30,37
0,972	6,80	0,932	18,03	0,892	31,05
0,970	7,31	0,930	18,64	0,890	31,75
0,968	7,82	0,928	19,25	0,888	32,50
0,966	8,33	0,926	19,87	0,886	33,25
0,964	8,84	0,924	20,49	0,884	34,10
0,962	9,35	0,922	21,12	0,882	34,95

9. Löslichkeit der Gase in Wasser bei 15°.

Nach H. Landolt und R. Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 2. Aufl., S. 256.

1 Volumen Wasser von 15° absorbirt Volumina Gas, reducirt auf 0° Temperatur und 760 mm. Druck:

Aethylen	0,1615
Ammoniak	727,2200
Chlor	2,3681
Kohlenoxyd	0,0243
Kohlensäure	1,0020
Sauerstoff	0,0344
Schwefelwasserstoff	3,2326
Schweflige Säure	47,2760
Stickoxyd	0,0515
Stickoxydul	0,7778
Stickstoff	0,0176
Wasserstoff	0,0183

10. Litergewichte der Gase bei 0° Temperatur und 760 mm. Druck unter 45° im Meeresniveau.

Nach H. Landolt und R. Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 2. Aufl. S. 115.

Aethylen	1,2510	g.
Ammoniak	0,7616	„
Chlor	3,1674	„
Chlorwasserstoff	1,6285	„
Kohlenoxyd	1,2506	„
Kohlensäure	1,9652	„
Sauerstoff	1,4292	„
Schwefelwasserstoff	1,5215	„
Schweflige Säure	2,8611	„
Stickoxyd	1,3419	„
Stickoxydul	1,9692	„
Stickstoff	1,2546	„
Wasserstoff	0,0895	„

Register.

Ablesen 10.
— mit Reflex 10.
— — Schwimmer 10.
Abmessen gashaltiger Flüssigkeiten 95.
Absorptionsgefäss 22.
Absorptionsrohr 14.
Astrich 14.
Abwägen flüchtiger Säuren 56.
— hygroskopischer Substanzen 22.
— nach dem titrimetrischen System 6.
Acidimetrie 26. 52.
Aequivalenz 4.
Aetzammoniak, Gewichtsbestimmung 33.
— Gehaltsbestimmung 35.
Aichung der Messgefässe 19.
Alizarin 29.
Alizarinsulfonsaures Natrium 29.
Alkalien,
  Bestimmung kaustischer 32.
  — kaustischer neben kohlensauren 39.
  — kohlensaurer 38.
  — — neben sauren kohlensauren 41.
  kaustische, Gehaltsangabe 34.
  — Wirkung auf Indicatoren 30.
Alkalimetrie 26. 32.
Alkalische Erden,
  Bestimmung kaustischer 32.
  — kaustischer neben kohlensauren 39.
  — kohlensaurer 38.
  — — neben sauren kohlensauren 41.
Alkalische Laugen 33.
Ammoniak,
  Austreibung 45.
  Bestimmung im schwefelsauren 49.
  — von gebundenem 45.
  kaustisches, Gehaltsbestimmung 35.
  verdünntes zur Phosphorsäurebestimmung 134.
  wässriges, specifisches Gewicht und Gehalt 150.
  Wirkung auf Indicatoren 30.
  Zehntel-Normallösung 67.
Ammoniak-Stickstoff, Bestimmung 45.
— -Superphosphat, Untersuchung 45.
Ammonium, citronensaures 138.
— essigsaures 133.
— salpetersaures 133.
— sulfocyansaures, Zehntel-Normallösung 116.
Ammoniumsalze, Gehaltsbestimmung 45.
Analyse, volumetrische 1.
Anhang 141.
Antimonige Säure, Bestimmung 103.
Apatit 136.
Apparate, maassanalytische 8.
Aräometer 8.
Aräometerscala nach Baumé 145.
Arbeiten, vorbereitende 20.
Arsenige Säure als Reductionsagens 108.
— Säure, Bestimmung 103.
— — Zehntel-Normallösung 109.

Arsenmehl, Untersuchung 104.
Atomgewichte 143.
Aufbewahrung von Maassflüssigkeiten 17.
Auflösen 22.
— bei Luftabschluss 23.
— rauchender Säuren 56.
— unter Gasentwickelung 23.
Auflösrückstand 23.
Aufschliessung 23.
Aufzugwage 8.
Ausdehnung der Maassflüssigkeiten 11.
— des Wassers 145.
Aushiebprobe 21.
Ausmessen der Messgefässe 19.
Austreibung von Ammoniak 45.
Auswägen der Messgefässe 19.

Barrenprobe 21.
Bisulfat, Untersuchung 53.
Bleisuperoxyd, Bestimmung 107.
Bohrprobe 21.
Brauneisenerz,
Bestimmung des Eisengehaltes 113.
— des Mangangehaltes 83.
Braunstein, Gehaltsbestimmung 79. 107.
Brom, gebundenes, Bestimmung 121.
Bürette 15.
Büretten, Füllen der 27.
— mit Glashahn 18.
— — Glasstab 18.
— — Quetschhahn 16.
— Prüfung auf Richtigkeit 20.

Calcium, Bestimmung 78.
— kohlensaures, Bestimmung 39. 78.
— — Bestimmung im Mergel 51.
Cellulosefabrikation, Kochlauge von der 98.
— Sulfitlauge zur 97.
Chamäleonbürette 19.
Chamäleonlösung 75.
Chilisalpeter, Gehaltsbestimmung 50.
Chinolinverbindungen 49.
Chlor, Bestimmung 104. 109.
— gebundenes, Bestimmung 121.
Chlorentwickelnde Substanzen, Bestimmung 104. 109.
Chlorkalk, Gehaltsbestimmung 106. 110.
— Probenahme 106.
Chlormagnesiumlauge, Gehaltsbestimmung 44.
Chlornatrium, Bestimmung in Soda 122.
— Bestimmung in Sulfat 122.
Chlorometrie 108.
Chlorsäure, Bestimmung 105.
Chlorwasser, Gehaltsbestimmung 105.
Chlorwasserstoffsäure, Gehaltsbestimmung 55.
— specifisches Gewicht und Gehalt 146.
— Zehntel-Normallösung 70.
Chromsäure, Bestimmung 105. 107.
Cochenilletinctur 28.
Concentration der Maassflüssigkeiten 6.
Congoroth 28.
Constitutionswasser 21.
Correction bei Temperaturveränderungen 11.
Cyan, gebundenes, Bestimmung 121.
Cyanverbindungen, Bestimmung des Stickstoffgehaltes 48.
Cylinder, graduirter 13.

Dolomit, Untersuchung 78.
Doppelkugelschwimmer 11.
Düngemittel,
Bestimmung des Ammoniakgehaltes 45.
— des Phosphorsäuregehaltes 134.
— — Stickstoffgehaltes 45.
— — Wassergehaltes 135.
Probenahme 134.
Durchschnittsprobe 20.

Eintheilung der maassanalytischen Methoden 25.
Eisen, Bestimmung durch übermangansaures Kalium 85.
— Bestimmung durch Zinnchlorür 113.
— zur Urprüfung 76.
Eisenalaunlösung 116.
Eisenchloridlösung 111.
Eisenspath, Bestimmung des Mangangehaltes 83.

Elemente, Atomgewichte 143.
Empirische Maassflüssigkeiten 2.
Erden, alkalische,
Bestimmung kaustischer 32.
— kaustischer neben kohlensauren 39.
— kohlensaurer 38.
— — neben sauren kohlensauren 41.
Erdmann's Schwimmer 10.

Fällungsmethoden 114.
Ferrocyankalium als Indicator 133.
Ferromangan, Bestimmung des Mangangehaltes 83. 130.
Fette, Bestimmung des Säuregehaltes 53.
Feuchtigkeit 21.
— in Düngemitteln 135.
Fischguano 137.
Fleischdünger 137.
Flüssigkeiten, Messen von 9.
Flüssigkeitstheilung 24.
Flugstaub, Untersuchung 104.
Fluorescein 28.

Gallein 29.
Gase, Litergewichte 151.
— Löslichkeit im Wasser 150.
Gesammtalkaligehalt, Bestimmung 33.
— der kaustischen Soda, Bestimmung 34.
Gesammtphosphorsäure, Bestimmung 136.
Gewichte 8.
Gewichtsbestimmung 8.
Giessbürette 19.
Giftmehl, Untersuchung 104.
Glashahnbürette 18.
— zum Abmessen nitroser Schwefelsäure 87.
Glaubersalz zum Verdünnen von rauchender Schwefelsäure 56.
Gleichwerthigkeit d. Normallösungen 3.
Graduirung 9.
Granalienprobe 21.
Guano 137.
— phosphatischer 137.

Hämatoxylin 28.
Hahnröhre 56.
Haifischzähne 137.
Handelssoda, Bestimmung des Gehaltes 38.
Hohlbohrer zur Probenahme 21. 135.
Hundertel-Normallösung 6.
Hydroxylamin als Titersubstanz 77.
Hygroscopisches Wasser 21.

Indicator 2.
Indicatoren für die Sättigungsanalyse 27.
Induction, chemische 74.

Jod als Oxydationsagens 90.
— freies, Bestimmung 104.
— gebundenes, Bestimmung 121.
— Hundertel-Normallösung 91.
— Reinigung 91.
Jodkalium, Zweihundertel-Normallösung 93.
— Zweizehntel-Normallösung 94.
Jodkaliumstärkepapier 109.
Jodlösung zur Eisenbestimmung 112.
Jodometrie 90.

Kalium, übermangansaures als Oxydationsagens 75.
— übermangansaures, Zehntel-Normallösung 75.
Kalk, Bestimmung in gebranntem 36.
— Bestimmung in gelöschtem 36.
— — in Kalkbrei 37.
— — in Kalkmilch 36.
— — in Kalkmörtel 37.
Kalkstein 39.
— dolomitischer, Untersuchung 78.
Kammersäure, Untersuchung 87.
Kaustische Alkalien, Bestimmung 32.
Kaustische Soda,
Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Natrium 40.
— des Gehaltes an Natriumhydroxyd 40.
— des Gesammtalkaligehaltes 34.
Probenahme 34.
Kautschukventil 85.

Kieselsäure in Phosphaten 137.
Knochenasche 136.
Knochenkohle 136.
Knochenmehl 137.
Kobaltpapier 124.
Kochlauge von der Cellulosefabrikation 98.
Kohlensäure, gebundene, Bestimmung 50.
— Wirkung auf Indicatoren 31.
Koprolithen 137.
Kreide 39.
Krystallwasser 21.
Kugelschwimmer 11.
Kupfer, Bestimmung 118.
— Bestimmung neben Silber 120.
Kupferstein, Bestimmung des Kupfergehaltes 120.

Lackmustinctur 28.
Laugen, alkalische, Gehaltsbestimmung 33.
Litergewichte der Gase 151.
Literkolben 12.
Löslichkeit der Gase 150.
Lösungen, titrirte des Handels 26.

Maassanalyse 1.
Maassanalytische Methoden 25.
Maassflüssigkeiten 1.
— Concentration 6.
— Darstellung 59.
— empirische 2.
— für die Sättigungsanalyse 60.
— käufliche 26.
— systematische 2.
— unbestimmte 2.
Magnesiamixtur 133.
Mangan, Bestimmung 83. 127.
— Bestimmung im Ferromangan 83. 130.
Manganoxydul, schwefelsaures 75.
— schwefelsaures, Zehntel-Normallösung 128.
Manganschlamm, Untersuchung 80.
Mangansuperoxyd, Bestimmung 78. 105.
Marken 9.
Meniscus 10.
Mennige 107.
Mergel, Bestimmung des Kalkgehaltes 51.
Messen mit Abstrich 14.
— von Flüssigkeiten 9.
— — Flüssigkeiten mit Gasgehalt 95.
Messgefässe 11.
— auf Ausguss graduirte 12.
— — Einguss graduirte 12.
— Ausmessen der 19.
— Auswägen der 19.
— Prüfung auf Richtigkeit 19.
— Reinigung der 12.
Messkolben 12.
Messpipette 15.
Metallsalze, alkalimetrische Untersuchung 43.
Methoden, acidimetrische 52.
— alkalimetrische 32.
— chlorometrische 108.
— jodometrische 90.
— maassanalytische 25.
— oxydometrische 73.
Methylorange 29.
Mineralphosphate 136.
Mineralsäuren, Wirkung auf Indicatoren 30.
Mischcylinder 13.
Mischflasche 13.
Molybdänlösung zur Phosphorsäurebestimmung 133.
Molybdänmethode 136.
Münzlegirung, Bestimmung des Silbergehaltes 117.

Nässe 21.
Nässprobe 22.
Natrium, alizarinsulfonsaures 29.
— kohlensaures, Bestimmung 38.
— — Bestimmung neben Natriumhydroxyd 40.
— — — neben saurem kohlensaurem Natrium 42.
— — Zehntel-Normallösung 68.
— — zur Urprüfung 64.
— saures kohlensaures in Lösung 94.

Natrium, saures kohlensaures, Bestimmung neben neutralem kohlensaurem Natrium 42.
— thioschwefelsaures, Bestimmung 94.
— — Hundertel-Normallösung 92.
— — Reindarstellung 92.
Natriumhydroxyd, Bestimmung 41.
— Bestimmung neben kohlensaurem Natrium 40.
Natron, unterschwefligsaures, Untersuchung 94.
Neutralisationsmethoden 25.
Nitrose, Untersuchung 87.
Normalaräometer 9.
Normalflüssigkeit, alkalische, Urprüfung 60.
— saure, Urprüfung 64.
Normalgewicht 4.
Normallösung 2. 3.
Normallösungen, Darstellung 59.
— des Handels 26.
Normaltemperatur 11.

Oele, Bestimmung des Säuregehaltes 53.
Oleum, Gehaltsbestimmung 58.
Operation, titrimetrische 2.
Operationen, maassanalytische 8.
Organische Säuren, Wirkung auf Indicatoren 32.
— Substanz, Zerstörung in Phosphaten 136.
— Verbindungen, Bestimmung des Stickstoffgehaltes 46.
Oxalsäure, Bestimmung 77.
— Reindarstellung 61.
— Zehntel-Normallösung 72.
— zur Urprüfung 61. 76.
Oxydationsmethoden 73.
— directe 75.
— indirecte 90.
Oxydometrie 73.

Paranitrophenol 29.
Phenolphtaleïn 29.
Phosphatlösung 132.
Phosphorit 136.
Phosphorsäure, citratlösliche 135.
Phosphorsäure, wasserlösliche 135.
— unlösliche 135.
— zurückgegangene 136.
— Bestimmung 131.
— — der an Eisenoyyd und Thonerde gebundenen 140.
— — der citratlöslichen 138.
— — — unlöslichen 136.
— — — wasserlöslichen 139.
— — gewichtsanalytische 136.
— — maassanalytische 139.
Phosphorsaurer Kalk, präcipitirter 135.
Pipette 13.
Pottasche, Gehaltsbestimmung 38.
— Probenahme 38.
— Wasserbestimmung 38.
Präcipitat 135.
Probe, Trocknen der 21.
— verjüngte 21.
Probenahme 20.
Prüfung der Messgefässe auf Richtigkeit 19.
Pyridinverbindungen 49.
Pyroschwefelsäure, Gehaltsbestimmung 58.

Quetschhahn 16.
Quetschhahnbürette 16.

Raspelprobe 21.
Reductionsmethoden 73. 108.
Rhodanammonium 116.
Rhodansilber 115.
Richtigkeit der Messgefässe 19.
— der Probenahme 20.
Roheisen, Bestimmung des Mangangehaltes 83. 129.
Rohphosphate 135.
Rohsoda 94.
Rohsodalauge 94.
Rosolsäure 29.
Rückgewinnung des Silbers aus Niederschlägen 117.

Sättigungsmethoden 25.
Säuren, Untersuchung fester, nichtflüchtiger 52.
— Untersuchung flüchtiger 56.

Säuren, Untersuchung tropfbarflüssiger, nichtflüchtiger 53.
Säuremessung 52.
Salpeter, Gehaltsbestimmung 50.
Salpetersäure, gebundene, Bestimmung 45.
— Gehaltsbestimmung 55.
— rauchende 56.
— specifisches Gewicht und Gehalt 146.
— Zehntel-Normallösung 71.
Salpetersaure Salze, Bestimmung des Stickstoffgehaltes 48.
Salpetrige Säure,
Bestimmung 86.
— in Kammersäure 87.
— — Nitrose 87.
Salze, saure, Untersuchung 52.
Salzsäure, Gehaltsbestimmung 55.
— specifisches Gewicht und Gehalt 146.
— Zehntel-Normallösung 70.
Schmiermittel, Bestimmung des Säuregehaltes 53.
Schöpfprobe 21.
Schwefellauge 94.
Schwefelnatriumlösung 124.
Schwefelsäure, Gehaltsbestimmung 54.
— nitrose, Untersuchung 87.
— rauchende, Untersuchung 58.
— specifisches Gewicht und Gehalt 147.
— — Gewicht und Gehalt der rauchenden 149.
— verdünnte 79.
— Zehntel-Normallösung 69.
Schwefelsäureanhydrid, Untersuchung 56.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung 102.
Schwefelwasserstoffwasser, Gehaltsbestimmung 102.
Schweflige Säure,
Bestimmung 95.
— in Kochlauge 98.
— — Sulfitlauge 97.
wässrige, Gehaltsbestimmung 96.
Schwimmer 10.
Silber, Bestimmung 115.
— Bestimmung in Münzlegirungen 117.
— — neben Kupfer 120.
Silber, Rückgewinnung aus Niederschlägen 117.
— salpetersaures, Zehntel-Normallösung 116.
Soda, Bestimmung des Chlornatriumgehaltes 122.
— Gehaltsbestimmung 38.
— Probenahme 38.
— Wasserbestimmung 38.
— kaustische, Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Natrium 40.
— — Bestimmung des Gehaltes an Natriumhydroxyd 40.
— — Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes 34.
— — Probenahme 34.
Spiegeleisen, Bestimmung des Mangangehaltes 129.
Spodium 136.
Stärkelösung 92.
Steinkohle, Bestimmung des Stickstoffgehaltes 49.
Stickstoff, Bestimmung im Ammoniaksuperphosphat 45.
— Bestimmung in Cyanverbindungen 48.
— — in organischen Substanzen 46.
— — — salpetersauren Salzen 48.
— — — Steinkohle 49.
Substanzen, chlorentwickelnde, Bestimmung 104. 109.
Sulfat, Bestimmung des Chlornatriumgehaltes 122.
Sulfitlauge von der Cellulosefabrikation 97.
Sulfocyansäure, Bestimmung 121.
Superphosphat 135.
System, titrimetrisches 3.
Systematische Maassflüssigkeiten 2.

Tausendtel-Normallösung 6.
Temperatur, Einfluss auf die Messung 11.
Thioschwefelsäure, Bestimmung 94.
Thomasschlacke 137.
Thurmsäure 87.
Titer 1.

Titerflüssigkeit 1.
Titerflüssigkeiten, Darstellung 59.
— des Handels 26.
Titersubstanz 1.
Titrimetrisches System 3.
Titrirmethode 1.
Trockenblech 22.
Trockenscheibe 22.
Trockentemperatur 22.
Trocknen der Proben 21.
Tüpfelprobe 2.
Tupfprobe 2.
— mit Filtration 124.

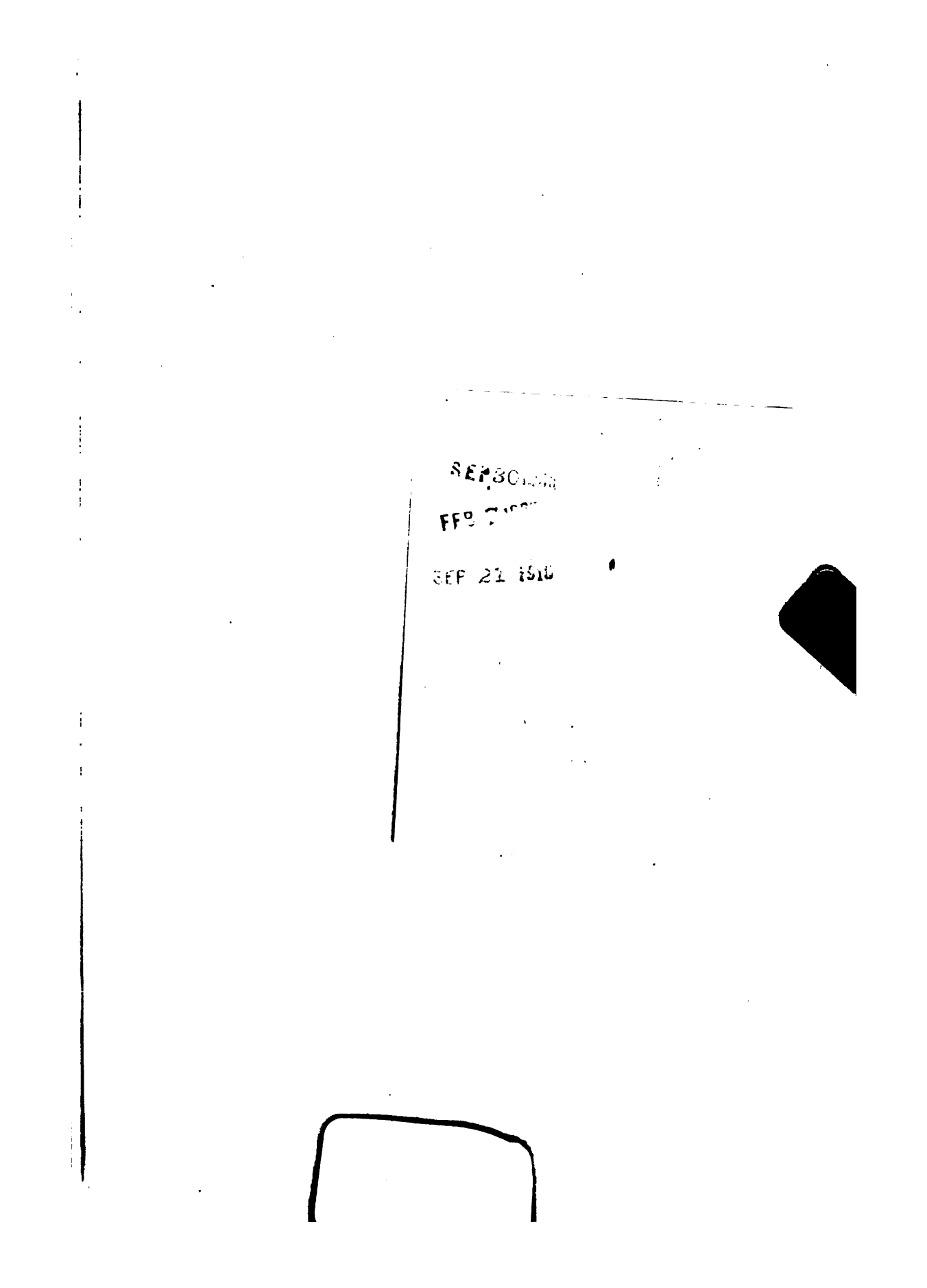
Unbestimmte Maassflüssigkeiten 2.
Unterschweflige Säure s. Thioschwefelsäure.
Uranlösung zur Phosphorsäurebestimmung 133.
Urprüfung der Normallösungen 60.

Verdünnung, decimale der Maassflüssigkeiten 6.
Verjüngte Probe 21.
Vitriolöl, Gehaltsbestimmung 58.
Vollpipette 14.
Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen 145.
Volumenbestimmung 9.
Volumenveränderung durch Temperaturwechsel 11.

Wägegläschen 22.
Wägeröhre für Säuren 56.
Wage 8.
Wasser, Ausdehnung 145.
— chemisch gebundenes 21.
— hygroscopisches 21.
Wasserstoffsuperoxyd als Titersubstanz 77.
Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung 88.
Weldon-Schlamm, Untersuchung 80.
Wechselwirkung zwischen Alkalien und Säuren 27.
— zwischen Ammoniak und Schwefelsäure 31.
— — Kaliumhydroxyd und Oxalsäure 32.
— — Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure 30.
— — kohlensaurem Natrium und Schwefelsäure 31.

Zainprobe 21.
Zehntel-Normallösung 6.
— — Darstellung aus Normallösung 26.
Zink, Bestimmung 123.
— — in Zinkblende 126.
Zinkblende, Untersuchung 126.
Zinklösung 124.
Zinkoxyd 128.
Zinkvitriollösung 128.
Zinnchlorür als Reductionsagens 110.
Zinnchlorürlösung 111.
Zinnoxydul, Bestimmung 104.
Zurückgehen des Superphosphates 135.
Zu- und Abflussbürette 17.

Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.


SEP 30
FEB
SEP 21 1918

Chem 708.98
Praktische uebungen in der maassana
Cabot Science
001918796
3 2044 091 885 160